

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

MULTIREZIDUÁLNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ V JEČMENI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTINA EHRENBARGEROVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

MULTIREZIDUÁLNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ V JEČMENI

MULTIREZIDUAL ANALYSIS OF SELECTED PESTICIDES IN BARLEY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTINA EHRENBARGEROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

RNDR. RENATA MIKULÍKOVÁ

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0106/2006	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka)	Ehrenbergerová Martina	
Studijní program	Chemie a technologie potravin (B2901)	
Studijní obor	Biotechnologie (2810R001)	
Vedoucí bakalářské práce		
Konzultanti bakalářské práce	doc. RNDr. Ivana Márová, CSc.	

Název bakalářské práce:

Multireziduální stanovení vybraných pesticidů v ječmeni

Zadání bakalářské práce:

Zpracování literární rešerše zaměřené na:

- Přehled pesticidů používaných v ochraně ječmene
- Studie chování vybraných pesticidů v ječmeni
- Možnosti multireziduálního stanovení vybraných pesticidů v ječmeni

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2007

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martina Ehrenbergerová
student(ka)

Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Jačmeň patrí medzi hospodársky významné plodiny. Produkcia sa využíva predovšetkým v kŕmnom priemysle a ďalej v sladovníctve a potravinárstve. Vysoko kvalitný musí byť hlavne podiel produkcie určený na výrobu sladu. Významnými faktormi, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť kvalitu úrody sú škodlivé organizmy – choroby, živočíšny škodcovia a buriny. K regulácii výskytu škodlivých organizmov sú v systéme integrovanej ochrany využívané agrotechnické opatrenia, odolné odrody i pesticídy. S vyššími požiadavkami na kvalitu produkcie narastá taktiež objem a spektrum použitých pesticídov. Narastajúci rozsah použitia pesticídov prináša aj isté riziká pre vnútornú kvalitu produkcie i pre životné prostredie. Táto skutočnosť vytvára potrebu sledovania nepriaznivých vplyvov vrátane obsahu reziduí pesticídov v jačmeni. Práca sa zaoberá štúdiou možnosti multireziduálneho stanovenia vybraných pesticídov v sladovníckom jačmeni.

ABSTRACT

Barley is one of the economically important crops. Its production is primarily used as fodder barley and also in brewery and food industry. Particularly the part of its production intended for malt production must be of high quality. There are some important factors which can influence the quality of the crops, such as harmful organisms – diseases, pests and weed. In order to regulate the occurrence of harmful organisms, agricultural measures are taken in the integrated protection system and resistant variants and pesticides are used. The higher the demand on the production quality, the bigger is the volume and the spectrum of pesticides used. The increasing extent of pesticide use also poses a risk for internal production quality and the environment. This fact makes it necessary to monitor unfavourable influences, including the contents of the pesticide residues in barley. This work studies the possibility of multiresidual determination of some selected pesticides in malting barley.

KLÚČOVÉ SLOVÁ:

Jačmeň, pesticídy, fungicídy, insekticídy, herbicídy, GC, HPLC, extrakcia, SPE, GPC.

KEYWORDS:

Barley, pesticides, fungicides, insecticides, herbicides, GC, HPLC, extraction, SPE, GPC.

EHRENBERGEROVÁ, M. *Multireziduálne stanovenie pesticídov v jačmeni*. Brno: Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická, 2008. 38 s. Vedúca bakalárskej práce RNDr. Renata Mikulíková.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Podakovanie:

Ďakujem vedúcej mojej bakalárskej práce RNDr. Renate Mikulíkovej za prínosné konzultácie a poskytnutie vhodnej literatúry a doc. RNDr. Ivane Márovej, CSc. za cenné rady. Ich prístup mi bol veľmi nápomocný a viedol ma správnym smerom.

Obsah

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČASŤ	7
2.1	JACHMEŇ	7
2.1.1	Pôvod jačmeňa.....	7
2.1.2	Botanická charakteristika jačmeňa	7
2.1.3	Agroklimatické podmienky pre pestovanie jačmeňa.....	7
2.1.4	Pôdne podmienky na pestovanie jačmeňa	8
2.1.5	Poruchy, poškodenia a choroby	8
2.1.6	Ochrana.....	10
2.1.7	Chemická ochrana	10
2.2	PESTICÍDY	11
2.2.1	Všeobecná charakteristika	11
2.2.2	Výskyt a vývoj pesticídov	12
2.2.3	Biopesticídy	12
2.2.4	Rozdelenie pesticídov.....	12
2.2.4.1	Fungicídy	13
2.2.4.1.1	Strobiluríny: (strobilurínové analógy)	14
2.2.4.1.2	Benzimidazoly	15
2.2.4.1.3	Triazoly.....	15
2.2.4.1.4	Imidazoly	16
2.2.4.2	Insekticídy.....	16
2.2.4.2.1	Organické zlúčeniny fosforu	17
2.2.4.2.2	Deriváty karbamidových kyselín.....	18
2.2.4.2.3	Karbamáty	18
2.2.4.2.4	Pyrethroidy	18
2.2.4.2.5	Pyrazoly	19
2.2.4.2.6	Aldehydy	19
2.2.4.3	Herbicídy	19
2.2.4.3.1	Fenoxykyseliny.....	21
2.2.4.3.2	Thiomočoviny.....	22
2.3	STANOVENIA PESTICÍDOV V JACHMENI.....	22
2.3.1	Metódy izolácie stopových množstiev pesticídov z jačmeňa	22
2.3.1.1	Extrakcia rozpúšťadlom pomocou miešania pri vysokých otáčkach	22
2.3.1.2	Extrakcia pomocou ultrazvuku (UAE).....	22
2.3.1.3	Soxhletova a Soxtecova extrakcia.....	23
2.3.1.4	Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE)	23
2.3.2	Čistenie extraktov	24
2.3.2.1	Extrakcia z kvapaliny do kvapaliny	24
2.3.2.2	Extrakcia pevnou fázou (SPE)	25
2.3.2.3	Gélová permeačná chromatografia (GPC)	26
2.3.3	Chromatografické stanovenia pesticídov v jačmeni	26
2.3.4	Plynová chromatografia (GC)	27
2.3.5	Kvapalinová chromatografia	30
2.3.5.1	Vysoko účinná kvapalinová chromatografia.....	30
3	ZÁVER.....	34
4	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	35
5	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	37
6	ZOZNAM TABULIEK A OBRÁZKOV.....	38

1 ÚVOD

Obilniny (cereálie) tvoria kľúčovú skupinu plodín rastlinnej výroby a ich postavenie je na celom svete dominantné, pretože tvoria hlavnú energetickú zložku ľudskej výživy.

Archeologické nálezy z mladšej doby kamennej dokázali, že najstaršími kultúrnymi rastlinami sú pšenica a jačmeň (ich vek sa odhaduje asi na 10 000 rokov). Zo súčasného stavu výroby obilnín vo svete vyplýva, že obilniny zaberajú vo svetovom meradle najväčšie plochy zo všetkých plodín. Najrozšírenejšou obilninou čo do rozsahu pestovania a produkcie je pšenica, po nej nasleduje kukurica, jačmeň, ovos, cirok.

Zvláštne postavenie medzi obilninami má jačmeň, ktorého časť produkcie sa spracováva na slad na výrobu piva [2]. Jačmeň patrí medzi obilniny mierneho pásma, ktoré majú formy ozimné a jarné. Jačmeň ozimný má z výživového hľadiska výborné dietetické vlastnosti [5]. Niektoré dvojradové odrody sa vďaka svojim vlastnostiam blízky jarnému jačmeňu môžu uplatniť aj v sladovníctve, kde ich význam spočíva najmä vo vylúčení pestovateľských rizík súvisiacich s nepriaznivým počasím.

Ochrana proti chorobám, škodcom a burinám je jeden z významných rozhodujúcich faktorov v rastlinnej výrobe. Využívanie chemických prípravkov (pesticídov) sa doposiaľ javí ako najúčinnjšia metóda na reguláciu škodlivých činiteľov.

Cieľom tejto práce je poskytnúť ucelený prehľad o najpoužívanejších pesticídoch, ich rozdelenie, účinky a možnosti ich stanovenia pri využití najnovších poznatkov analytických metód.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Jačmeň

2.1.1 Pôvod jačmeňa

Jačmeň prenikol do Európy asi 7000 – 4000 rokov pred n. l. pravdepodobne z oblasti medzi Egyptom a Iránom, čo súviselo s migráciou obyvateľstva zo Severnej Afriky cez Gibraltár do západnej Európy a cez Sicíliu a Taliansko do strednej Európy. Iní autori tvrdia, že okrem tejto tzv. južnej cesty existovala aj tzv. severná cesta, ktorá viedla zo Zakaspicka a Sicílie cez južné Rusko a Podunajím do strednej Európy. V súčasnej dobe teda existujú dve teórie o pôvode a rozšírení kultúrneho jačmeňa.

V Českej republike sa pestovanie jačmeňa datuje od roku 1227. Používal sa na výrobu krúp, v dobách núdze aj na pečenie chleba a iba ako vedľajšia surovina na varenie piva. Termín sladovnícky jačmeň sa začal používať pre kvalitný jarný jačmeň od 40. rokov 19. storočia [1].

2.1.2 Botanická charakteristika jačmeňa

Botanický rod *Hordeum* L., kde patria dva druhy jačmeňa:

1. *Hordeum distichon* L. – Jačmeň dvojradový

- subsp. *distichon* – Jačmeň dvojradový pravý
- var. *Erectum* Schubl. - Jačmeň dvojradový vzpriamený
- var. *Nutans*. Schubl - Jačmeň dvojradový ovisnutý
- subsp. *nudum* (L.) Rotham. - Jačmeň dvojradový ranný
- subsp. *zeocrithon* (L.) Čelak. - Jačmeň dvojradový pravý

2. *Hordeum vulgare* L. – Jačmeň siaty

- subsp. *hexastichon* (L.) Čelak. – Jačmeň siaty šesťradový
- subsp. *vulgare* (*tetrastichon*) Stokes – Jačmeň siaty pravý
- var. *coeleste* L. - Jačmeň siaty nahozrnný
- var. *hybernum* Vib.- Jačmeň siaty ozimný

Dvojradové jačmene majú dve formy – jarné a ozimné. Obe sa využívajú na sladovnícke a kŕmne účely [3].

2.1.3 Agroklimatické podmienky pre pestovanie jačmeňa

Jačmeň je bezkonkurenčne geograficky najrozšírenejšou obilninou. Vyznačuje sa vysokou plasticnosťou na rozličné klimatické podmienky. Je relatívne odolný voči zime a suchu a s tým súvisí aj jeho svetové rozšírenie a pestovanie od studených a vlhkých európskych regiónov až po suché oblasti Ázie.

Jačmeň je pomerne málo náročný na teplotu. Dôležité je, aby teplota v období zakoreňovania a odnožovania mierne stúpala. Jarnému jačmeňu značne škodí chladno po vzídení spolu s vlhkým vzduchom. Ozimný jačmeň trpí na holomrazy a neznáša silnú snehovú prikrývku, vyhovuje mu dlhá jeseň, mierna zima a nie príliš vlhká jar.

Vysoké teploty a sucho jačmeňom škodia, najmä vo fáze steblovania. Na kvitnutie vyžaduje teplotu 16,3 °C a pri dozrievaní 18 °C [2].

Jačmeň je menej náročný na vodu ako iné obilniny mierneho pásma. Pri ozimnom jačmeni sú rozhodujúce vlahy v čase sejby. Pre jarný jačmeň je výhodné, keď sú v marci a apríli menej výdatné dažde. Rozhodujúce sú zrážky v máji a v júni, kedy jarný jačmeň stebluje a klasí. Záleží tu teda aj na rozdelení zrážok. Prudké dažde môžu poškodiť jačmeň tým, že narušia pôdnu štruktúru a zapríčinia silné poliehanie porastu. Pri dozrievaní nadmerné množstvo zrážok znižuje sladovnícku hodnotu zrna, nakoľko pri vlhkom počasi aktivizujú fermenty rozkladajúce škrob na cukry a zrno ťažko naklíčuje pri sladovaní.

Z klimatických faktorov si pozornosť zasluhuje najmä svetlo, ktoré je nevyhnutným predpokladom na asimiláciu a v neskoršom období ovplyvňuje kvalitu zrna.

Intenzívne pôsobenie podnebných činiteľov na úrodu a kvalitu zrna jačmeňa má väčší vplyv než pôda.

2.1.4 Pôdne podmienky na pestovanie jačmeňa

Jarný jačmeň: náročnejší na pôdu v porovnaní s ostatnými obilninami, čo súvisí s jeho slabšie vyvinutou koreňovou sústavou a nižšou sacou silou koreňov. Vyžaduje si kyprú, prevzdušnenú pôdu v dobrom štruktúrnom stave, s dostatočnou vodnou kapacitou a dostatkom ľahko prístupných živín, ktoré sa majú postupnou biologickou činnosťou pôdy uvoľňovať. Dobré úrody uskutočňuje na černozemi, hnedozemi, hnedej a ťažkej pôde. Najlepšie mu však vyhovujú stredne ťažké, hlinité, piesočnatohlinité alebo ílovitohlinité s neutrálnou alebo slabo zásaditou pôdnou reakciou. Nevhodné sú pôdy ťažké, piesočné a kyslé s veľkou priepustnosťou.

Ozimný jačmeň: menej náročný na pôdu ako jarný jačmeň, nevyhovujú mu však vysušené a kyslé piesočné pôdy, na ktorých ľahko vyzimuje. Neznáša ani rašelinové a nadmerne vlhké pôdy. Najlepšie sa mu darí na hlbokých, hlinitých pôdach s dobrou zásobou vápnika.

2.1.5 Poruchy, poškodenia a choroby

Všetky nedostatky jačmeňa do fázy zrelosti v dobe zberu možno rozdeliť na poruchy, poškodenia a choroby parazitné.

Poliehanie jačmeňa

Porucha, ktorá sa môže vyskytovať takmer na všetkých druhoch obilia. Príčinou poliehania je komplex nepriaznivých činiteľov. Veľmi dôležitú úlohu zohrávajú vnútorné činitele súvisiace so stavbou stebľa, anatómiou a morfológiou pletív. Zistilo sa, že sorty s väčším priemerom stebľa sa vyznačujú aj vyšším stupňom odolnosti voči poliehaniu [2].

Z vonkajších činiteľov prostredia má vplyv na poliehanie predovšetkým priebeh poveternostných podmienok, nevyrovnaná výživa (prehnojenie dusíkom, nedostatok draslíku, a fosforu, nedostatok horčíka - prejaví sa mramorovaním listov, ktoré vedie k zastaveniu tvorby klasu alebo hynutiu mladých rastlín) alebo nedodržanie agrotechnických požiadaviek [7].

Podstata poliehania jačmeňa i ostatných druhov obilnín je spravidla v tom, že sa v spodnej časti stebľa nedokonale a nedostatočne pevne vyvinú pletivá. Zoslabené stebľa sa ohýbajú až poliehajú. Poliehanie môže byť taktiež spôsobené extrémnymi poveternostnými podmienkami [6].

Vymrazenie jačmeňa

Jedným z poškodení jačmeňa, ktoré je typické hlavne pre ozimný, môže byť vymrazenie. Ozimný jačmeň znáša teploty do -15 °C bez snehovej prikrývky. Pokiaľ udrží náhle mrazy bez postupného znižovania teploty, prípadne dochádza k striedaniu mrazu, čím sa menia fyzikálne vlastnosti pôdy, rastliny sú z pôdy vyťahované, korene pretrhané a na jar dochádza k zasychaniu [2,8].

Múčnatka jačmeňa

Múčnatka jačmeňa je choroba spôsobená vreckatou hubou *Blumeria*.

Múčnatka patrí k najľahšie diagnostikovateľným chorobám listov obilnín. Symptómy môžu byť pozorovateľné na všetkých nadzemných častiach rastliny – listy, stonky, klasy, pričom najčastejšie bývajú napadnuté listy. Najskôr sa na listoch objavujú chlorotické škvrny, ktoré sa neskôr rozširujú a na ich povrchu sa tvorí biely múčnatý povlak tvorený mycéliom na ktorého konídiách diferencujú konídie. Biely povlak, respektíve biele vankúšiky mycélia tmavnú a sfarbujú sa do siva. Na povrchu mycélia sa postupne tvoria malé čierne plodničky - kleistotécia. Nižšie listy bývajú často napadnuté vo vyššej miere, nakoľko v nižších listových poschodiach býva vyššia vzdušná vlhkosť [10].

Hrdza jačmeňová

Pôvodcom tejto choroby je huba *Puccinia hordei*, ktorá väčšinou atakuje spravidla 3% listovej plochy, ale pri silných epidémiách dosahuje napadnutie listovej plochy viac než 30%.

Vyskytuje sa na nadzemných častiach rastlín, kde sa tvoria malé hnedé až oranžové kôpky. Najčastejšie bývajú pozorované na listoch. Niekedy sa okolo týchto kôpok spór vytvára voľným okom pozorovateľné chlorotické haló. Na začiatku infekcie ešte nemusia byť kôpky spór viditeľné, ale postupom vývoja choroby sa na chlorotických škvrnách tvoria spóry (urediniospóry), ktoré dávajú urédiniám typické sfarbenie. Urédiniá sú rozmiestnené nepravidelne po povrchu listu. Neskôr ku koncu sezóny sa na listoch môžu objavovať aj tmavohnedé až čierne sfarbené teliá.

Prašná sneť jačmenná

Pôvodca: stopkovýtrusná huba *Ustilago nuda*.

Prvé symptómy choroby sa objavujú až v rastovej fáze klasenia. Napadnuté sneťové klasy klasia o niečo skôr ako zdravé klasy. Napadnutý klas býva väčšinou úplne zdeštruovaný a premenený na čiernu masu chlamydospór. Najskôr však táto masa spór býva uzavretá v tenkej priehľadnej blane, ktorá zakrátko praská a spóry sú uvoľňované do okolitého porastu. V priebehu niekoľkých dní bývajú spóry úplne rozprášené a z napadnutého klasu ostáva iba holé vreteno so zvyškami spór.

Hnedá prúžkovitosť jačmeňa

Hnedá prúžkovitosť jačmeňa môže na jačmeni spôsobiť veľké straty na úrode, pričom iné obilniny nenapadá. Pôvodcom tejto choroby je *Pyrenophora graminea*, anamorfa: *Helminthosporium gramineum*.

Na listoch sa pozdĺž nervatúry objavujú najskôr žlté pozdĺžne pásy, ťahajúce sa od bázy listov smerom ku špičke. Tieto chlorotické pásy časom hnednú, pletivo odumiera a môže dochádzať k nekrózam a rozstrapkaniu listov v mieste tvorby pozdĺžnych škvŕn. V mnohých prípadoch klasy napadnutých rastlín zostávajú uzavreté a vôbec nevyklasia. Symptómy sa

v poraste tvoria od štádia vzhádzania až do klasenia. Niekedy dochádza k odumieraniu napadnutých rastlín ešte aj v čase klasenia. Skoro napadnuté rastliny v dôsledku infekcie výrazne zaostávajú v raste. Infekcia, ktorá pochádza z osiva sa prejavuje iba ojedinelým výskytom a náhodným rozmiestnením napadnutých rastlín v poraste. Ak sa na takýchto rastlinách vyvinie klas, prináša slabú úrodu nevyvinutého, zhnednutého a zakrpateného zrna. V období klasenia a tvorby zŕn dochádza i k infekcii zdravých klasov a v nich sa tvoriacich zŕn.

Hnedá škvrnitosť jačmeňa

Patrí k bežným a nebezpečným chorobám jačmeňa, pôvodcom je huba *Pyrenophora teres*, anamorfa: *Drechslera teres*.

Na začiatku sa škvrny na listoch objavujú v podobe malých chlorotických bodiek alebo čiarok. Neskôr sa menia na výrazné hnedé až tmavohnedé škvrny so sieťovanou štruktúrou, nachádzajúce sa na listoch, prípadne na plevách klasu. Lézie bývajú ohraničené výrazným chlorotickým haló alebo odumretým pletivom. Škvrny sa môžu postupne spájať, predlžovať a vytvárať na listoch pásiky. V niektorých oblastiach sa môže vyskytovať aj špeciálna forma symptómov, pri ktorej sa tvoria oválne škvrny bez typickej sieťovanej kresby. Symptómy sú väčšinou variabilné v závislosti od regiónu, počasia a odrody. Na rozdiel od prúžkovitosti jačmeňa, škvrny vznikajú len zriedka na spodnej strane listov [9,10].

2.1.6 Ochrana

Ochrana proti chorobám, škodcom a burinám je jeden z významných rozhodujúcich faktorov v rastlinnej výrobe. V poslednom období sa venuje zvýšená pozornosť integrovanej ochrane, ktorá využíva všetky metódy ochrany (agrotechnické, odolné odrody, biologické, fyzikálne a chemické) smerujúce k zníženiu rizika pre ekosystémy (biocenózy), zdravia ľudí a zvierat.

- **Biologické spôsoby ochrany:** ochranné opatrenia, pri ktorých sa používa jeden živý organizmus proti druhému, pričom užitočný organizmus použitý na ochranu má schopnosť ďalej sa rozmnožovať (biopreparáty – víry, baktérie, huby a bioagens – členovci).
- **Fyzikálne spôsoby ochrany:** sú to spôsoby ochrany, ktoré na ničenie škodcov využívajú fyzikálne deje. Škodcovia sa ničia buď priamo, alebo sa zhoršujú podmienky pre ich vývin a menia sa ich životné podmienky (mechanické zásahy, tepelné zmeny, elektrický prúd, infračervené žiarenie).
- **Chemické spôsoby ochrany:** ochrana pomocou chemických prípravkov (pesticídov). Doposiaľ sa táto metóda javí ako najúčinnnejšia na reguláciu škodlivých činiteľov, čo naznačuje aj jej dominantný charakter v budúcnosti [4].

2.1.7 Chemická ochrana

Názory na chemickú ochranu sú protichodné najmä v laickej verejnosti, ktorá často všetku agrochémiu považuje za škodlivú. Na druhej strane nie je pravdou, že všetko prírodné a prirodzené je dobré a zdravotne nezávadné. Práve v prírode sa vyskytuje veľa zdraviu škodlivých zlúčenín, ktoré majú priamu súvislosť s chorobami a škodcami rastlín.

V súčasnej dobe a pri dnešnej úrovni výživy ľudskej populácie nikto v odborných kruhoch nepochybuje o opodstatnenosti a efektívnosti chemickej ochrany. Vo väčšine krajín sveta by práve bez nej nebolo možné dosiahnuť strategickú potravinovú sebestačnosť.

Chemizácia životného prostredia je však aktuálnym problémom, do ktorého spadá aj použitie pesticídov v poľnohospodárstve, keďže chemická ochrana sa stala organickou súčasťou každej modernej poľnohospodárskej výroby. Ročne pribúda do zoznamu chemických látok mnoho zlúčenín, z ktorých niektoré nájdu uplatnenie práve v poľnohospodárstve. V používaní pesticídov sú na tieto nové účinné látky kladené stále väčšie nároky, najmä na ich vysokú účinnosť, rýchly rozklad, šetrnosť k životnému prostrediu a čo najnižšiu škodlivosť pre zdravie človeka. Postupne sa upúšťa od používania pesticídov s fyto toxickým a zootoxickým účinkom, obmedzuje sa používanie preparátov nebezpečných pre životné prostredie. Prednosť sa dáva pesticídom tolerantným k životnému prostrediu a užitočným organizmom.

V Českej republike sú povolené na ošetrovanie jačmeňa používať vybrané chemické prostriedky. Pri ich výbere sa musí pestovateľ sladovníckeho jačmeňa riadiť pokynmi v publikácii „Seznam registrovaných prostředků na ochranu rostlin“ platnom v danom roku.

Každé balenie povoleného prípravku v Českej republike musí obsahovať český návod, v jeho závere uvedené registračné číslo, v ktorom je daný prípravok vo vyššie zmienenej publikácii uvedený. Používanie nepovolených pesticídov bez českého návodu a teda aj bez registračného čísla je v Českej republike nezákonné. Preto pivovary od svojich dodávateľov sladu vyžadujú prehlásenie, že ich výrobok spĺňa zákonom dané limity na obsah rezíduí pesticídov [1,4].

2.2 Pesticídy

2.2.1 Všeobecná charakteristika

Pesticídy sú jednoduché alebo kombinované prípravky určené proti škodlivým organizmom kultúrnych rastlín. Je to taktiež súhrnné označenie pre výrobky používané na ochranu úžitkových organizmov, materiálov i potravín pred organizmami, ktoré sa premnožili alebo sa vyskytujú v miestach, kde nám škodia.

Pesticídy našli mnohostranné využitie v poľnohospodárstve, lesníctve, sladovníctve, zdravotníctve (komunálna hygiena) a v rozličných priemyselných odvetviach. Ich používanie má za cieľ kvantitatívne a kvalitatívne zlepšiť kvalitu potravín, krmív, priemyselné výrobky a ich ochranu pred škodcami a chorobami v čase uskladňovania. Ochranou pred škodlivými činiteľmi sa sleduje predovšetkým stabilizácia úrod, znižovanie podielu ručnej práce a zvýšenie kvality finálnej produkcie. Pri pestovaní jačmeňa prispievajú veľkou mierou k získaniu kvalitného zrna.

Znalosť účinkov, ako i dôsledkov vedľajšieho pôsobenia pesticídov je nevyhnutná preto, aby sa zabránilo aplikovanie nevhodných pesticídov do praxe, alebo aby sa obmedzil rozsah ich použitia. Táto znalosť tiež umožňuje stanoviť prístupné tolerancie pesticídov a praktické reziduálne limity najmä v potravinách.

Zoznam povolených prípravkov vydáva každoročne Štátna rastlinolekárska správa, pričom tento zoznam obsahuje obchodný názov, účinnú látku, jej obsah v prípravku, dávkovanie a ochrannú lehotu [11].

2.2.2 Výskyt a vývoj pesticídov

V priebehu rozvoja metód anorganickej i organickej chémie bolo syntetizovaných a otestovaných ohromné množstvo zlúčenín, ktorých počet neustále narastá. Vždy však priemerne len jedna látka na 7-10 tis. zlúčenín prechádza screeningom ako využiteľná v praktickej ochrane rastlín. A tak v priebehu chemických modifikácií a syntéz boli získané určité typy potenciálnych chemických pesticídov.

Od všetkých typov pesticídov sa vyvíjajú ďalšie deriváty v snahe zachovať alebo zlepšiť účinok a významne obmedziť vedľajšie negatívne účinky.

Najzávažnejšia fáza vo výskume pesticídov nastáva pri hodnotení účinnosti a vedľajších účinkov účinnej látky. Tieto úlohy sú jednoznačne spojené s ekológiou a zabráňujú, aby sa do praxe dostali látky, síce aktívne, ale pre svoje vedľajšie účinky škodlivé pre ekosystém. Jedná sa o pomerne dlhodobý vzájomne previazaný systém laboratórnych testov, ktoré s konečnou platnosťou uzatvárajú poľné overovacie pokusy [4,13].

2.2.3 Biopesticídy

Hľadanie a výskum nových pesticídov nie je len na báze syntetických organických preparátov, ale taktiež na čisto prírodných (rastlinných, mikrobiálnych) látok a agens. Biopesticídy (vrátane biopreparátov) obsahujú parazitický organizmus (poprípade jeho toxíny) napadajúce škodcov alebo sú svojim zložením analogické s prirodzenými ochrannými látkami rastlín, popr. zabráňujú ďalšiemu vývoju škodcov. Prirodzene cieľom je, aby pesticídy boli dostatočne účinné.

Účinnou zložkou biopreparátov je parazitický organizmus.

Biopesticíd môže byť toxická látka z prírodného zdroju – napr. prírodný pyretroid.

Skutočnosťou zostáva, že získavanie a výroba týchto prírodných látok je komplikovanejšia než u syntetických látok a tým teda aj finančne náročnejšia. Často je preto snaha nahradiť a zlacniť spôsoby výroby látok získavaných z prírodného materiálu totálnou syntézou, kedy sa získa syntetická zlúčenina s rovnakým spôsobom účinku.

Výhodou väčšiny prírodných pesticídov je ich zvýšená selektivita účinku, ktorá zabráňuje poškodeniu užitočných druhov hmyzu či kultúrnych rastlín. Biologický účinok týchto prírodných preparátov nedosahuje aktivity špeciálnych syntetických preparátov, a preto sa tieto látky modifikujú v snahe zaistiť lepší účinok [11].

2.2.4 Rozdelenie pesticídov

Pesticídne prípravky rozdeľujeme podľa rozličných hľadísk. Pre praktickú potrebu je dôležitá forma aplikácie, spôsob pôsobenia účinnej látky v súvislosti s chemickým zložením – pôsobenie proti rozmanitým škodlivým organizmom.

Podľa účelu použitia rozdeľujeme pesticídy do rôznych skupín [7,13].

Rozdelenie podľa konzistencie:

- **tuhé** – práškové, granulované prípravky, návnady
- **kvapalné** – pravé roztoky, suspenzie, emulzie, koloidné roztoky
- **plynné** – plyny, výpary prchavých látok
- **aerosóly** – hmly, dym, studený aerosól

Rozdelenie podľa účinnosti na škodlivé organizmy:

- **zoocídy** – prípravky proti živočíšnym škodcom
 - a) insekticídy – účinkujú proti hmyzu, môžeme ich ešte deliť podľa skupín škodlivých organizmov na aficídy - proti voškám, alebo podľa vývojových štádií škodcov, na ktoré pôsobia napr. larvicídy, ovicídy – likvidácia vajíčok ai..
 - b) akaricídy – účinkujú proti roztočom a pavúkom
 - c) rodenticídy - účinkujú proti hlodavcom
 - d) nematocídy - účinkujú proti hád'atkám
 - e) moluskocídy – účinkujú proti mäkkýšom
 - f) repelenty – odpudzujú škodlivé organizmy
 - g) atraktanty – lákajú hmyz
- **fungicídy** – prípravky proti fytopatogénnym hubám
 - a) anorganické
 - b) organické
 - c) antibiotiká
- **herbicídy** – prípravky proti burine

Rozdelenie podľa spôsobu účinku:

- **kontaktné**
- **hlbkové a translaminárne**
- **systémové**
- **kombinované**

Rozdelenie podľa pôvodu:

- **prírodné látky**
- **syntetické látky**
- **biopreparáty**

d'alšie spôsoby rozdelenia:

- Rozdelenie podľa formulácie
- Rozdelenie podľa toxicity
- Rozdelenie podľa stupňa toxicity...

2.2.4.1 Fungicídy

Fungicídy sú skupinou pesticídov, ktoré likvidujú alebo obmedzujú vývoj húb poškodzujúcich rastliny, drevo, kožu, papier a iné organické látky. Väčšinou sa používajú preventívne. V prípade obmedzovania rastu húb hovoríme o fungistatickom účinku, v prípade likvidácie o fungicídnom účinku. Niektoré sa dokonca vyznačujú i bakteriostatickým účinkom, takže za určitých okolností spomaľujú vývoj baktérií. Fungicídy pôsobia na huby tak , že bránia klíčeniu spór, alebo likvidujú, poprípade obmedzujú vývoj mycélia [8,13].

Podľa účinnej látky fungicídy rozdeľujeme na:

▪ **anorganické**

- a) meďnaté
- b) sírnaté
- c) ortuťnaté (dlhodobo nepoužívané – zakázané)
- d) cín (dlhodobo nepoužívané – zakázané)

▪ **organické**

- a) dithiokarbamáty
- b) MBC fungicídy
- c) CAA fungicídy
- d) SBI fungicídy, najmä DMI fungicídy
- e) ftalimidy
- f) ostatné syntetické organické látky

▪ **antibiotiká (v ČR nie sú povolené)**

Tabuľka č.1: Najpoužívanjšie fungicídy k ochrane jačmeňa

prípravok	účinná látka	skupina
<i>Acanto</i>	picoxystrobin	strobilurin
<i>Amistar</i>	azoxystrobin	strobilurin
<i>Sfera 267,5 EC</i>	trifloxystrobin	strobilurin
	cyproconazole	triazol
<i>Mirage 45 ECNA</i>	prochloraz	imidazol
<i>Ornament 250 EW, Horizon 250 EN, Lynx</i>	tebuconazole	triazol
<i>Alert S</i>	flusilazole	triazol
<i>Alto Combi 420 SC</i>	cyproconazole	triazol
	carbendazim	benzimidazol
<i>Bumper 25 EC</i>	propiconazole	triazol
<i>Flamenco</i>	fluquiconazole	triazol

2.2.4.1.1 Strobiluríny: (strobilurínové analógy)

Ide o jednu z najnovších skupín účinných látok, ktorým sa venuje intenzívny výskum. Tieto pesticídy boli syntetizované ako bioanalógy prirodzených fungicídnych látok, ktoré do okolia vylučujú aj niektoré stopkovýtrusné huby *STROBILURUS TENACELLUS*. Okrem pomerne širokého spektra účinku sa strobiluríny vyznačujú tzv. zeleným efektom, pretože stimuláciou určitých fyziologických procesov spôsobujú predĺženie vegetácie, t.j. že ošetrované rastliny zostávajú intenzívnejšie a dlhšie zelené ako neošetrované [4].

Azoxystrobin

Unikátnou vlastnosťou azoxystrobinu je jeho systemický a širokospektrý účinok. Ako jediný zástupca zo skupiny strobilurinov je účinná látka plne systemická a v rastlinách akropetálne rozvádzaná. Aplikuje sa vždy preventívne, to znamená, že prípravok musí byť použitý ešte pred alebo tesne na počiatku infekcie choroby.

Je účinný proti *Blumeria graminis*, *Plasmopara viticola*, *Uncinula necator*, *Botrytis cinerea* ai. [12].

Picoxystrobin

Širokospektrálna účinná látka zo skupiny strobilurínov. V rastlinách sa šíri systemicky a translaminárne. Najlepšie výsledky pri ochrane jačmeňa sa dosahuje, ak je prípravok aplikovaný protektívne alebo v rannom štádiu vývoja choroby. Pôsobí dlhodobo (6 – 8 týždňov).

Trifloxystrobin

Trifloxystrobin sa vyznačuje tzv. mesostemickým účinkom, spočívajúcim v ukladaní účinnej látky do voskovej vrstvičky a následnou redistribúciou aj na časti rastlín, ktoré neboli striekajúcou kvapalinou priamo zasiahnuté. Pôsobí proti veľmi širokému spektru hubových chorôb.

2.2.4.1.2 Benzimidazoly

Zaraďujeme ich do skupiny systemických fungicídov. Pod pojmom „systemický fungicíd“ rozumieme organickú zlúčeninu, ktorá sa v rastline premiestňuje a pôsobí vo vnútri rastlinných pletív. Tým priamo chráni aj neošetrené časti rastlín pred patogénmi.

Z praktického hľadiska je podstatné, či rastlina prijíma systemický fungicíd koreňmi alebo listami. Väčšinu týchto zlúčenín rastliny prijímajú koreňmi, preprava z listov do koreňov je zriedkavá. Nevýhodou systémových fungicídov je ich výhradný špecifický účinok (pôsobia len na niektoré choroby) a schopnosť patogénu pomerne ľahko vytvárať proti nim rezistenciu [4].

Carbendazim

Klasická, systemická a širokospektrálna účinná látka, ktorá tvorí súčasť viacerých fungicídov. Používa sa ako moridlo proti *Ustilago nuda*, *Ustilago avenae* a *Ustilago laevis* a ďalej sneti ako prostriedok proti *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Blumeria graminis* ... a ako zálievka proti komplexu patogénov vyvolávajúcich padanie klíčiach rastlín.

Carbendazim je frekvencovanou súčasťou viacerých kombinovaných prípravkov, používaných najmä v obilninách (napr. *Alert S*, *Alto Combi 420 SC*). Carbendazim je lokálne systémový fungicíd s preventívnym a kuratívnym účinkom. Je prijímaný zelenými rastlinnými tkanivami a transportovaný mizným prúdom akropetálne (smerom nahor). Pôsobí ako inhibítor syntézy beta-tubulínu.

2.2.4.1.3 Triazoly

Ide o jednu z najrozsiahljších skupín organických fungicídov. Napriek podobnému chemickému zloženiu niektoré pôsobia systemicky, iné látky lokálne systemicky a kontaktne. Ich použitie je veľmi široké a zahŕňa celý rad patogénov na mnohých plodinách.

Fluquinconazole

Je účinnou látkou foliárneho fungicídu *Flamenco*, registrovaného proti *Blumeria graminis*, *Septoria tritici* a *Pyrenophora teres*. *Flamenco* je širokospektrálny fungicíd namierený proti listovým a klasovým chorobám obilnín.

Formulačná úprava *Flamenco* umožňuje rýchly prienik účinnej látky do rastliny a pozvoľnejšie a dlhodobé šírenie vo vnútri rastlín.

Cyproconazole

Sólo formulácia cyproconazole v súčasnosti nie je registrovaná. Nachádza sa iba v kombináciach ako napr. carbendazim+cyproconazole (napr. *Alto Combi 420 SC*). Cyproconazol je absorbovaný asimilujúcimi časťami rastlín – prevažná časť počas prvej hodiny po aplikácii. V rastlinách sa šíri smerom nahor xylémom. Vplyvom systémového šírenia sa rýchlo a rovnomerne ukladá vo vnútri rastlinných tkanív, kde ničí hubové patogény. Zastavuje vývoj húb inhibíciou biosyntézy sterolov v bunkových membránach – pôsobí ako demetylačný inhibítor.

Flusilazole

Flusilazol je triazol patriaci do skupiny inhibítorov biosyntézy ergosterolu, pôsobí na široké spektrum hubových chorôb obilnín a niektorých technických plodín. Účinok pôsobí po dobu 4-6 týždňov.

Vo forme postreku účinkuje proti *Podosphaera leucotricha*, *Venturia inaequalis*, *Uncinula necator*.

Propiconazole

Propiconazole je už dlhšiu dobu pomerne rozšírenou účinnou látkou viacerých preparátov používaných najmä v obilninách. V rastline sa pohybuje akropetálne xylémom smerom k novým prírastkom. Dĺžka účinnosti v závislosti na poveternostných podmienkach je 3 - 4 týždne. Prípravok má preventívnu, kuratívnu a eradikatívnu účinnosť.

Tebuconazole

Po niekoľko ročnom testovaní rôznych prípravkov bolo zistené, že relatívne dobrú účinnosť vykazujú fungicídy, ktoré ako účinnú látku obsahujú tebuconazol. Na rozdiel od ostatných triazolov, ktoré sa po určitej dobe kumulujú v špičkách listov, je účinná látka tebuconazol vždy rovnomerne rozdelená na celej ploche listov a zaisťuje tak nielen veľmi spoľahlivú, ale aj dlhodobú ochranu, čo je mimoriadne dôležité. Biosyntézu ergosterolu narušuje tebuconazol na viacerých miestach, čím sa podstatne zvyšuje spoľahlivosť zásahu.

Má veľmi dobrú účinnosť proti širokému spektru hubových patogénov a dlhú dobu trvania účinku [22].

2.2.4.1.4 Imidazoly

Prochloraz

Prochloraz je širokospektrálna fungicidná účinná látka s lokálne systémovým účinkom, tzn., že preniká do rastlinných pletív, avšak do neošetrených častí rastlín nie je rozvádzaná. Patrí do skupiny viacstupňových inhibítorov biosyntézy ergosterolu patogénnych húb. Prípravok, ktorého je prochloraz súčasťou účinkuje preventívne a eradikatívne.

2.2.4.2 Insekticídy

Chemické prípravky určené na ničenie škodlivého hmyzu v jeho rôznych vývojových stupňoch. Insekticídy sa používajú v poľnohospodárstve, k ochrane zásob i v oblasti hygieny.

Sú to látky, ktoré zasahujú najmä nervový systém hmyzu, a to dýchacími orgánmi, pri požití a taktiež kontaktom s telom hmyzu [9].

Rozdelenie podľa účinku na vývinové štádia hmyzu, ktoré ničia:

- **ovicídy** (ničia vajíčka)
- **larvicídy** (ničia larvy)
- **imagocídy** (usmrčujú dospelý hmyz)

Rozdelenie podľa fyziologického účinku na organizmus hmyzu:

- **plazmatické jedy**
- **leptavé jedy**
- **nervové jedy**
- **dýchacie jedy**
- **hormonálne prípravky**

Tabuľka č.2: Najpoužívanéjšie insekticídy

prípravok	účinná látka	skupina
<i>Actellic 50 EC</i>	pirimiphos-methyl	organofosfát
<i>Alimetrin 10 EM</i>	cypermethrin	pyretroid
<i>Bulldock 25 EC</i>	beta-cyfluthrin	pyretroid
<i>Cyper 10 EM</i>	cypermethrin	pyretroid
<i>Decis Flow 2,5</i>	deltamethrin	pyretroid
<i>Dursban 10 G</i>	chlorpyrifos	organofosfát
<i>Dursban 480 EC</i>	chlorpyrifos	organofosfát
<i>Mesurool Schneckenkorn</i>	methiocarb	karbamát
<i>Pirimor 50 WG</i>	pirimicarb	karbamát
<i>Regent 800 WG</i>	fipronil	pyrazol
<i>Talstar 10 EC</i>	bifenthrin	pyrethroidy
<i>Vanish Slug Pellets</i>	metaldehyde	aldehydy
<i>Karate</i>	lambda-cyhalothrin	pyretroid

2.2.4.2.1 Organické zlúčeniny fosforu

Organické zlúčeniny fosforu sú obyčajne estery kyseliny fosforečnej (fosfáty), tiofosforečnej (tiofosfáty), ditiofosforečnej (ditiofosfáty) a fosfónovej (fosfonáty). Mechanizmus pôsobenia organických zlúčenín fosforu spočíva v blokovaní enzýmov esteráz, najmä acetylcholinesterázy, ktorá má význam pri hydrolýze acetylcholínu na nejedovatý cholín a kyselinu octovú. Pri blokovaní acetylcholinesterázy sa acetylcholín hromadí v organizme a spôsobuje jeho otravu. Organofosfáty teda pôsobia ako nervové jedy. Hmyz zasiahnutý prípravkom je zo začiatku podráždený, neskôr sa trasie a dostáva kŕče, ktoré zasahujú celé telo, až napokon hmyz zahynie [4].

Chlorpyrifos

Je to insekticíd a akaricíd s kontaktným účinkom a pomerne dlhou dobou účinnosti (2-3 týždne). Účinná látka sa dobre rozpúšťa v organických rozpúšťadlách a zle vo vode. Má široké spektrum účinku a je toxický aj pre včely. Granulárna formácia sa používa proti drôtovcovi v kukurici a v cukrovej a krmnej repe. Ďalšie formulácie sa využívajú na ochranu proti obalovačovi na viniči, kohútikovi a hrbáčovi obilnému na obilninách, obalovačovi révy a pod..

Pirimiphos-methyl

Dobre sa rozpúšťa v organických rozpúšťadlách a zle vo vode. Na povrchu rastlín sa odparí v priebehu 2-3 dní. Účinnú látku obsahuje prípravok *Actellic 50 EC*. Je to kontaktný insekticíd a akaricíd, ktorý má fumigantný a hĺbkový účinok proti škodcom s bodavocicavými aj hryzavými ústnymi orgánmi. Je málo toxický pre človeka. Odporúča sa proti strapkám na rajčiaku a paprike, uhorkách, škodcom rasce, bzdoškám na semenných trávach, byľomorovi sedlovému na obilninách... Pirimiphos-methyl pôsobí ako dotykový, požeravý a dýchací jed s výrazným hĺbkovým účinkom.

2.2.4.2.2 Deriváty karbamidových kyselín

Deriváty karbamidových kyselín sa využívajú ako insekticídy, akaricídy, herbicídy, regulátory rastu, fungicídy a baktericídy. Účinkujú ako inhibítory cholinesterázy rovnako ako organické zlúčeniny fosforu.

2.2.4.2.3 Karbamáty

Biologická účinnosť karbamátov je podobná ako pri organofosfátach. Účinkujú tak, že spomaľujú cholinesterázy hmyzu a teplokrvných živočíchov. Niektoré zlúčeniny z tejto skupiny pôsobia aj akaricídne. Pre teplokrvné živočíchy sú silnými jedmi.

Methiocarb

Účinná látka zo skupiny karbamátov s vynikajúcimi návnadovými vlastnosťami a rýchlym, na teplotu nezávislým pôsobením. Účinkuje na všetky druhy slimákov.

Pirimicarb

Je to insekticíd s kontaktným a fumigačným účinkom účinný najmä proti voškám. Môže sa aplikovať v porastoch obilnín, maku, lucerny, cukrovej krmnej repy a ďalších.

2.2.4.2.4 Pyrethroidy

Názov tejto skupiny pesticídov je odvodený od prírodného insekticídu pyrethrum, ktorý sa získava z rastlín rodu *Chrysanthemum*. Syntetické pyrethroidy sú stálejšie, t.j. majú dlhší reziduálny účinok. Mechanizmus účinku spočíva v inhibícii oxidáz. Majú široké spektrum účinnosti. Vo väčšine prípadov sú pyrethroidy menej účinné pri vysokých teplotách.

Beta-cyfluthrin

Jedná sa o pyrethroidnú účinnú látku, ktorá pôsobí ako kontaktný a požeravý jed. Spektrom účinnosti prípravku *Bulldock 25 EC* je súbor sáveho a žravého hmyzu [12].

Cypermethrin

Syntetický pyrethroid s neurotoxickým účinkom. Je vysokostabilný na svetle. Využíva sa najmä na ochranu proti rôznym druhom motýľov a chrobákov, ale aj proti voške ovsenej, bzdoškám na lucerne alebo byľomorovi sedlovému na obilninách [4].

Deltamethrin

Účinná látka sa dobre rozpúšťa v organických rozpúšťadlách. Je to kontaktný a požerový jed s dobou účinku asi 15 dní. Má široké spektrum využitia proti škodcom s bodavo-cicavými (strapky, bzdošky, vošky) aj hryzavými ústnymi orgánmi (larvy a imága chrobákov, larvy motýľov...). Nemá systemický účinok, preto je treba, aby boli pri aplikácii rovnomerne zasiahnuté všetky časti rastlín. Prípravky s obsahom tejto látky sa používajú aj na ochranu skladov a skladových zásob proti škodcom.

Biphenthrin

Biphenthrin je vysoko účinný syntetický pyrethroid, pôsobiaci ako kontaktný a požeravý jed účinný proti hmyzu aj proti roztočom. Je stabilný na svetle a je slabo rozpustný vo vode. Prípravok *Talstar 10 EC*, obsahujúci túto účinnú látku, má dlhú reziduálnu účinnosť. Odporúča sa proti voškám na repe a zemiakoch, škodcom jablone, obalovačom na viniči, voškám a kohútikom na obilninách, voškám a roztočom na chmeli.

2.2.4.2.5 Pyrazoly

Fipronil

Je to kontaktný, nervový a požeravý insekticíd, ktorý má dobrú perzistenciu na listoch. Účinnú látku obsahuje prípravok *Regent 800 WG*, ktorý sa používa proti pásavke zemiakovej na zemiakoch, kohútikom na obilninách, škodcom lesných drevín (lykožrút smrekový).

2.2.4.2.6 Aldehydy

Metaldehyd

Účinná látka, ktorá je súčasťou granulovaného prípravku určeného na ničenie slimákov. Metaldehyd pôsobí na slimáky dráždivo a pri kontakte s ním hynú [12].

2.2.4.3 Herbicídy

Herbicídy sú chemické prípravky určené na ničenie nežiaducich rastlín [8].

- Rozdelenie podľa ich účinku:
 - **selektívne (výberové)** - pri vhodnom použití ničia niektoré buriny, pričom nepoškodia pestované rastliny
 - **neselektívne (totálne)** - ničia všetky rastliny
- Rozdelenie podľa spôsobu, akým na rastlinu účinkujú:
 - **dotykové (kontaktné)** - ničia len zasiahnuté časti rastlín

- **systémové (translokačné)** - cievnymi zväzkami sa rozvádzajú do celého organizmu rastliny, t.j. do tých častí, ktoré neboli priamo zasiahnuté postrekovou látkou
 - **pôdne** - pôsobia cez pôdu (predovšetkým koreňmi), spravidla pri klíčení a vchádzaní burín
- Rozdelenie podľa chemického zloženia:
- **anorganické**
 - **organické**

Anorganické herbicídy

Neselektívne herbicídy určené na odburiňovanie nepoľnohospodárskej pôdy a iných plôch. Postupne ich vytlačujú moderné organické herbicídy.

Organické herbicídy

V posledných rokoch sa počet organických látok používaných ako herbicídy výrazne zvýšil a tento rozvoj stále pokračuje. Organické herbicídy rozdeľujeme do týchto hlavných skupín:

- **deriváty fenolov a herbicídnych olejov** - tieto herbicídy pôsobia kontaktne a ničia jednoročné buriny v porastoch mrkvovitých rastlín a obilninách.
- **Deriváty fenoxymastných kyselín** - sú to systemické herbicídy, ktoré rastlina prijíma listami a koreňmi. V rastlinách sú premiestňované a ničia tak nadzemnú i podzemnú časť burín. V nízkych koncentráciách stimulujú rast rastlín a vo vyšších dávkach brzdia rast tým, že spôsobujú ťažké fyziologické poruchy a narúšajú látkovú premenu. Patria k nim prípravky napr. na báze MCPA.
- **Deriváty triazínu** - sú to koreňové systémové herbicídy, ich účinok sa obyčajne vysvetľuje tým, že rušivo zasahujú do fotosyntézy, čím sa porušuje normálna asimilácia a tvorba zásobného škrobu. Zasiahnuté buriny majú žlté listy, ktoré na okrajoch zosychajú.
- **Deriváty močoviny** - sú herbicídne účinné. Na ich účinok má veľký vplyv vlhkosť pody.
- **Karbamáty a tiokarbamáty** - prijímajú hlavne klíčiace semená rastlín. Ich účinok spočíva vtom, že porušujú delenie buniek.
- **Chlorované mastné kyseliny** - herbicídy tejto skupiny sa používajú na ničenie burinných tráv. Spôsobujú ťažké fyziologické poruchy rastlín, pôsobia translokačne.
- **Deriváty kyseliny benzoovej** - väčšina zlúčenín tejto skupiny sa používa ako listový herbicíd so systémovým účinkom. Niektoré sú pôdnymi herbicídmi.
- **Substituované benzonitrily a amidy** - účinné proti jednoklíčnolistovým a dvojklíčnolistovým burinám.
- **Deriváty diazínov**
- **Kvartérne amóniové soli** - pôsobia predovšetkým kontaktne i ako desikanty
- **Ostatné organické herbicídy** - patria sem rozličné herbicídne látky, ktoré nemožno zaradiť do žiadnej z predchádzajúcich skupín

Tabuľka č.3: Najpoužívanéjšie herbicídy v obilninách

prípravok	účinná látka	skupina
<i>Agritox 50 SL</i>	MCPA	fenoxykyseliny
<i>Agroxone 750</i>	MCPA	fenoxykyseliny
<i>Aminex 500 KMV</i>	MCPA	fenoxykyseliny
<i>Aminex Pur</i>	MCPA	fenoxykyseliny
<i>Arkem+ CZ 600</i>	metsulfuron-methyl	thiomočoviny
	MCPP	fenoxykyseliny
<i>Desormone Liquid 60 SL</i>	2,4-D (DMA)	fenoxykyseliny
<i>Dicopur D Extra</i>	2,4-D (ester)	fenoxykyseliny
<i>Dicopur M 750</i>	MCPA DMA	fenoxykyseliny
<i>Duplosan DP</i>	2,4-DP-P (DMA)	fenoxykyseliny
<i>Duplosan KV</i>	MCPP-P (DMA)	fenoxykyseliny
<i>Esteron</i>	2,4 - D 2-ethylhexyl ester	fenoxykyseliny
<i>Glean 75 WG</i>	chlorsulfuron	thiomočoviny
<i>Grodyl 75 WG</i>	amidosulfuron	thiomočoviny
<i>Logran 75 WG</i>	triasulfuron	thiomočoviny
<i>Monitor 75 WG</i>	sulfosulfuron	thiomočoviny
<i>Optica</i>	MCPP-P	fenoxykyseliny
<i>Tropotox 40 SL</i>	MCPB	fenoxykyseliny
<i>U 46 D Fluid</i>	2,4-D	fenoxykyseliny
<i>U 46 M Fluid</i>	MCPA	fenoxykyseliny

2.2.4.3.1 Fenoxykyseliny

MCPA

MCPA pôsobí systémovo. Preniká do listových pletív a je rozvádzaná do meristematických pletív, kde nepriaznivo ovplyvňuje proces delenia buniek a spôsobuje deformáciu listov, stoniek a uhynutie rastliny. Účinkuje na väčšinu dvojklíčnolistových jednoročných a vytrvalých burín [12].

MCPP-P

Účinná látka MCPP-P vniká do rastlín burín hlavne listami a lodyhami a je systémovo rozvádzaná až do koreňov. Spôsobuje poruchy pri delení buniek, čo sa prejavuje skrútením lodyh a listov burín.

2,4-D

Účinná látka je súčasťou herbicídov, ktoré pôsobia ako rastové najmä na rastliny v počiatočnom raste. Účinnosť je podporovaná vyššou teplotou a slnečným žiarením. Chladné počasie spomaľuje nástup účinnosti.

2,4-DP-P (DMA)

Táto účinná látka má rovnaké účinky ako **MCPA** či **MCPP-P**.

2.2.4.3.2 Thiomočoviny

Chlorsufluron

Účinná látka pôsobiaca systémovo. Jesenná aplikácia je zameraná na ničenie úhorníka liečivého. Podmienky úspešnej účinnosti však vyžadujú, aby 10-14 dní po aplikácii neklesli celodenné teploty pod 7-10 °C

Je súčasťou selektívneho herbicídu určeného k hubeniu odolných dvojkličnolistových burín a chundelky metlice v ozimných a jarných obilninách [21].

Amidosulfuron

Účinná látka pôsobiaca systémovo s krátkym reziduálnym účinkom v pôde. Je určená k hubeniu odolných dvojkličnolistových burín. Pri aplikácii v ranných vývojových fázach burín (2–4listy) však hubí širokú paletu ďalších dvojkličnolistových burín. Je prijímaný listami a koreňmi rastlín. Mechanizmus účinku spočíva v inhibícii enzýmov acetolaktátsyntetázy [12].

Triasulfuron

Účinkuje systémovo. Rastlinami je prijímaný prostredníctvom listov a koreňov. Zastavuje rast citlivých burín v pomerne krátkej dobe po aplikácii. Výrazný účinok na buriny sa prejaví až za niekoľko týždňov po aplikácii v závislosti na podmienkach rastu, teploty a citlivosti jednotlivých druhov burín.

2.3 Stanovenia pesticídov v jačmeni

2.3.1 Metódy izolácie stopových množstiev pesticídov z jačmeňa

2.3.1.1 Extrakcia rozpúšťadlom pomocou miešania pri vysokých otáčkach

Technika extrakcie rozpúšťadlom pomocou miešania pri vysokých otáčkach sa najčastejšie používa k izolácii jednej alebo viacerých zložiek z prírodného. Ide o extrakciu tuhej látky kvapalinou. Materiál, z ktorého sa zložka extrahuje sa musí rozomlieť a zhomogenizovať. Rozpúšťadlo sa volí tak, aby sa v ňom čo najselektívnejšie rozpúšťala zložka, ktorú je treba izolovať.

Biologický materiál z ktorého sa pesticídy (stanovované látky) extrahujú sa súčasne homogenizuje. Najčastejšie sa k tomuto účelu používa extrakcia rozpúšťadlom pomocou miešania pri vysokých otáčkach, kedy sa určité množstvo vzorky homogenizuje pri otáčkach okolo 10 000 ot.min⁻¹ [23].

2.3.1.2 Extrakcia pomocou ultrazvuku (UAE)

K extrakcii ultrazvukom sa využíva ultrazvukový kúpeľ vytemperovaný na určitú teplotu. Vzorka sa vnesie do banky s vhodným organickým rozpúšťadlom. Potom sa banka ponorí do vytemperovaného ultrazvukového kúpeľa na dobu 10-60 min.. Po ukončení extrakcie sa rozpúšťadlo odparí pomocou vákuovej odparky a vzorka je pripravená na analýzu. Výhodou u tohto typu extrakcie je rýchlosť i jednoduchá manipulácia. Na druhej strane dochádza k spotrebe veľkého množstva rozpúšťadla [19,20].

2.3.1.3 Soxhletova a Soxtecova extrakcia

Soxhletova extrakcia je klasická metóda, pri ktorej je tuhá vzorka navážená do patrony, ktorá je umiestnená v Soxhletovej aparátúre. Do patrony neustále kondenzuje rozpúšťadlo a vymýva rozpustné komponenty z tuhej matrice vzorky. Rozpúšťadlo obsahujúce rozpustené analyty je potom vrátené do varnej banky a tento proces je opakovaný, pokiaľ nie sú všetky tieto komponenty zo vzorky vyextrahované. Voľba rozpúšťadla sa riadi charakterom látok, ktoré majú byť extrahované. Obecne platí Liebigovo pravidlo, ktoré hovorí, že pre extrakciu nepochopných látok sa používajú nepolárne alebo málo polárne rozpúšťadlá a naopak. Obvyklá spotreba rozpúšťadla je 500 ml a doba extrakcie je 16 a viac hodín, takže sa spotrebuje relatívne veľké množstvo rozpúšťadiel a doba extrakcie je časovo náročná.

Novšou verziou Soxhletovej extrakcie je Soxtecova extrakcia. Doba extrakcie sa znížila na 2 – 4 hodiny a množstvo použitého rozpúšťadla na 50 – 100 ml. Automatizovaná extrakcia prebieha v troch krokoch. V prvom kroku je patrona so vzorkou ponorená do vriaceho rozpúšťadla, čím dochádza k rýchlejšej extrakcii analytov oproti klasickej Soxhletovej extrakcii. V druhom kroku po vyzdvihnutí z rozpúšťadla je vzorka premývaná kondenzujúcim rozpúšťadlom. Tento krok je ekvivalentný klasickému postupu. V treťom kroku je analyt skoncentrovaný vo varnej banke oddestilovaním rozpúšťadla, ktoré je možné znovu použiť [27,29].

2.3.1.4 Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE)

Metóda ASE je extrakčný proces tuhá látka – kvapalina, vykonávaná za zvýšenej teploty 50 - 200 °C a tlaku 10 – 15 MPa. Pre krátky časový interval 5 - 20 minút je používaná pre tuhé a polotuhé vzorky.

Extrakčným médiom môže byť akékoľvek polárne i nepolárne rozpúšťadlo, prípadne zmes rozpúšťadiel. ASE sa používa ako priama náhrada starších extrakčných techník, napr. Soxhletovej extrakcie alebo sonifikácie.

Pri ASE je rozpúšťadlo zahrievané nad bod varu a zvýšeným tlakom sa udržiava v kvapalnom stave. Použitím vyšších teplôt sa zvyšuje kapacita rozpúšťadla, a tým aj množstvo rozpusteného analytu. Použitím vyšších tlakov sa uľahčí extrakcia vzoriek, u ktorých sú analyty uzavreté v póroch matrice.

Vzorky sú vložené do extrakčnej cely a zostávajúci objem je vyplnený inertným materiálom. Potom, čo je cela uzavretá a utesnená, je možné začať s extrakciou buď predhriatím cely pred plnením rozpúšťadlom (predhrievacia „preheat“ metóda) alebo plnením cely rozpúšťadlom pred ohriatím (predplňovacia „prefill“ metóda).

Predhrievacia metóda

Pri predhrievanej metóde je cela so vzorkou vložená do vyhrievacieho bloku a zohrievaná na extrakčnú teplotu do ustálenia tepelnej rovnováhy v cele. Počas predhrievania je otvorený ventil na výstupe z cely. Po dosiahnutí rovnováhy je do cely načerpané rozpúšťadlo. V tomto okamžiku je ventil opäť uzavretý a dochádza k natlakovaniu cely až na požadovanú hodnotu tlaku. Po statickej perióde je extrakt vypustený do zbernej nádoby a celý systém je prepláchnutý malým množstvom rozpúšťadla a následne dusíkom pod tlakom. Táto metóda je vhodná pre málo prchavé zlúčeniny, lebo u prchavejších dochádza k výrazným stratám ešte pred vstupom rozpúšťadla.

Metóda predplnenia

Metóda predplnenia je vyvinutá v snahe predísť stratám prchavých zlúčenín. Je podobná predhrievacej metóde, avšak cela je plnená rozpúšťadlom pred vložením do predhrievacej pece, a tak sú prchavé zlúčeniny zachytené v rozpúšťadle. Počas vyhrievacej periódy sa rozpúšťadlo v cele rozpína a tlak sa zvyšuje. Tlakovanie cely počas vyhrievania je preventívne sledované výstupným ventilom, ktorý je automaticky periodicky otváraný, čím dochádza k regulácii na nastavený tlak. Rozpúšťadlo, ktoré uniká počas odplynienia sa odoberá do zbernej nádoby a do cely je pre udržanie tlaku čerpané čerstvé rozpúšťadlo. Po vyhriatí cely opäť nasleduje statická perióda a po nej prepláchnutie rozpúšťadlom a plynom ako u predošlej metódy [24,25].

2.3.2 Čistenie extraktov

Po vyextrahovaní analytov z príslušnej matrice je spravidla nutné extrakt ďalej vyčistiť, pretože spoločne so sledovanými analytmi je koextrahovaných množstvo interferujúcich látok, ktoré by mohli významne skomplikovať chromatografickú analýzu vzorky.

K tomuto účelu sa najčastejšie využíva čistenie na vhodnom sorbente, či reextrakcia do iného rozpúšťadla alebo do zmesi rozpúšťadiel, alebo použitie GPC [28].

Pri čistení extraktov na sorbentoch je spravidla používané dynamické usporiadanie. Na sorbente sa zachytávajú balastné interferujúce látky a sledované analyty prechádzajú cez stĺpec bez retencie.

Obrátený spôsob, teda zachytenie analytov na sorbente a prienik interferov cez sorbent, je používaný pomerne výnimočne. Najčastejšie sa pre čistenie extraktov využíva silikagelu, Florisilu, ale i chemicky modifikovaného silikagelu (C18, C8), grafitizovaného uhlíku a v poslednej dobe stále častejšie polymérnych sorbentov [26].

Na čistenie extraktov možno využiť nasledujúce čistiace techniky:

- Extrakcia kvapalina/kvapalina
- Extrakcia pevnou fázou (SPE)
- GPC – gélová permeačná chromatografie – často využívaná na čistenie extraktov

U matric, ktoré obsahujú väčšie množstvo koelujúcich zlúčenín, je pre ich odstránenie možné metódy kombinovať.

2.3.2.1 Extrakcia z kvapaliny do kvapaliny

Podmienkou pri tomto type extrakcie je ustanovenie fázovej rovnováhy medzi dvoma nemiešateľnými kvapalinami – základnou vzorkou s analytom a rozpúšťadlom, do ktorého sa musí analyt v čo najväčšej miere previesť.

Roztok s extrahovateľnou formou sa uvedie do styku s extrahovadlom a zaistí sa ustálenie rovnováhy. Prechod zložky medzifázou sa urýchli zväčšením jeho plochy, v najjednoduchšom prípade trepaním. Oddelený extrakt sa čistí pretrepávaním s rôznymi rozpúšťadlami. Stanovenie prebieha buď priamo s extraktom, alebo sa extrahovaná zložka prevedie späť do vodného roztoku (po odparení rozpúšťadla na vákuovej rotačnej odparke, rozrušenie komplexu silnou kyselinou a podobne) [14].

2.3.2.2 Extrakcia pevnou fázou (SPE)

Princíp SPE

Extrakcia pevnou fázou (Solid Phase Extraction - SPE) je v súčasnej dobe najvýkonnejšia technika dostupná pre rýchlu a selektívnu prípravu vzorky. Jej podstatou je zachytenie molekúl látky na tuhom sorbente, cez ktorý preteká vzorka. Pri extrakcii sa využíva chemických vlastností molekúl, ktoré v dôsledku medzimolekulových interakcií upínajú na sorbente. Preto možno nazvať extrakciu pevnou fázou aj chemická filtrácia.

SPE umožňuje mnoho výhod oproti tradičným separačným technikám, a to predovšetkým dobrú selektivitu a úsporu organických rozpúšťadiel. Napriek tomu, že sa táto technika rozvíja iba počas 20 rokov, je natoľko výhodná, že sa stala prednostne využívanou technikou na úpravu vzoriek. SPE je možné ľahko automatizovať a naviazať na ďalšie inštrumentálne metódy. Univerzálnosť SPE dovoľuje, aby bola užitočne využívaná na rôzne účely:

- Čistenie extraktu
- Zakoncentrovanie stopových množstiev látok
- Výmena rozpúšťadiel (analyt je prevedený z jednej špecifickej matrice do inej)
- Derivatizácia (analyt je zachytený na sorbente, prevedený na derivát a potom je eluovaný)

Postup SPE

Obvyklý postup pri tomto type extrakcie pozostáva zo šiestich základných krokov:

Príprava vzorky pred extrakciou. Cieľom je vytvoriť vzorku, ktorej fyzikálne aj chemické vlastnosti podporujú zadržanie analytu v extrakčnej kolónke. Tuhé vzorky je nutné previesť do roztoku. Inokedy môžu byť tuhé látky extrahované kvapalinou pred použitím SPE. Vzorky obsahujúce tuhé nečistoty vyžadujú filtráciu. Ak obsahuje vzorka čiastočky látky, na ktoré sa analyty adsorbujú, musí sa najskôr analyt z týchto čiastočiek desorbovať. Podobne, ak sú analyty chemicky viazané na veľké molekuly vo vzorke, pre dosiahnutie účinnej extrakcie musia byť väzby rozrušené.

Solvatácia kolónky. Aby čiastočky silikagelu zadržovali analyt, je nevyhnutné zmáčanie fázy viazanej na silikagel matricou vzorky. Zmäčateľnosť sa zaistí solvatáciou. Kolónka sa premýva metanolom alebo iným organickým rozpúšťadlom.

Predrovnovážna úprava kolónky. Po solvatácii nasleduje nasýtenie kolónky čistým rozpúšťadlom analytu. Dochádza k rovnováhe medzi sorbentom v kolónke a týmto rozpúšťadlom. Napríklad ak je vzorka extrahovaná v organickom rozpúšťadle, je vhodné kolónu preliať tým organickým rozpúšťadlom. Tento stupeň vytvára podmienky podporujúce retenciu analytu.

Aplikácia vzorky. Vzorka sa naleje do kolónky a nechá dostatočný čas pretekať. Zvlášť pri iontovo-výmennej extrakcii by príliš rýchle pretekanie mohlo spôsobiť, že sa analyt nezadrží úplne. Pre kolónku so 100 mg náplne je vhodný prietok 1 – 2 ml/min. Pre vyššie hmotnosti sorbentu je primeraný vyšší prietok.

Premývanie kolónky. Účelom jedného alebo viacerých premývacích krokov je selektívne eluovať nežiaduce zlúčeniny z viazaných fáz bez toho, aby boli eluované analyty. Často sú veľmi vhodnou voľbou rozpúšťadlá, v ktorých sú analyty nerozpustné. Pri použití iontovo-výmenných alebo nepolárnych sorbentov je pri eluácii nežiaducich prímiesí dôležité dodržiavanie pH. Prietok pre eluáciu prímiesí by mal byť riadený. Pri veľkom prietoku by sa nemuseli prímеси dostatočne vymyť.

Eluácia analytu z kolónky. Záverečným stupňom v SPE extrakcii je znovuzískanie analytu z extrakčnej kolónky. Získava sa premytím kolónky rozpúšťadlom, ktoré eluuje analyty z viazaných fáz do vhodnej zbernej nádoby. Opäť je nevyhnutné kontrolovať rýchlosť prietoku, pretože pri rýchlom prietoku sa nemusí vymyť všetok analyt

2.3.2.3 Gélová permeačná chromatografia (GPC)

Najjednoduchší separačný princíp mechanickej separácie na základe rozdielnej veľkosti molekúl delenej zložky.

Stacionárnu fázu tvoria malé guľovité častice, ktoré obsahujú značné množstvo pórov o definovanom priemere. Póry, rovnako ako celý ostatný priestor medzi časticami, sú vyplnené mobilnou fázou. Úlohou mobilnej fázy je transportovanie zložky kolónou. Mechanizmus delenia na géloch je obdobou "molekulárneho sita". Zložky, na základe svojho priemeru buď vstupujú do pórov, alebo pre svoju veľkosť sa do pórov nedostanú a postupujú kolónou rovnakou rýchlosťou ako mobilná fáza. Molekuly, ktoré prenikajú do pórov gélu, môžu v závislosti na svojom priemere využívať väčšiu alebo menšiu časť objemu pórov. Najmenšie molekuly prekonávajú najdlhšiu dráhu pri prechode kolónou a eluujú sa s najväčším elučným časom, zatiaľ čo najväčšie molekuly sa pohybujú kolónou najrýchlejšie, eluujú sa ako prvé a dochádza u nich k tzv. totálnej exklúzii [17].

2.3.3 Chromatografické stanovenia pesticídov v jačmeni

Chromatografia je separačná metóda, pri ktorej dochádza k deleniu jednotlivých zložiek obsiahnutých vo vzorke.

Vzorka sa vnáša medzi dve fázy. Cez stacionárnu, teda nepohyblivú fázu sa pohybuje tzv. mobilná čiže pohyblivá fáza. Pohybom mobilnej fázy je vzorka sústavou unášaná. Zložky vzorky, ktoré ľahšie prilnú k stacionárnej fáze než k mobilnej sa pohybujú pomalšie ako tie, ktoré sa k nej pútajú horšie. Tým sa od seba postupne separujú jednotlivé zložky vzorky.

Rozdelenie chromatografických metód

- podľa skupenstva mobilnej fázy
 - **Plynová chromatografia (GC)** – mobilná fáza je plyn
 - **Kvapalinová chromatografia (LC)** – mobilná fáza je kvapalina
- podľa usporiadania stacionárnej fázy
 - **Kolónová chromatografia** – stacionárna fáza je umiestnená v trubici
 - Plošné techniky:
 - Papierová chromatografia (PC)** – stacionárna fáza je súčasťou chromato-grafického papiera
 - Tenkovrstvá chromatografia (TLC)** – stacionárna vrstva je umiestnená na pevnom plochom podklade
- podľa povahy deja, ktorý prevláda pri separácií
 - **Rozdeľovacia chromatografia** – o separácií rozhoduje odlišná rozpustnosť zložiek vzorky v stacionárnej fáze (kvapalina) a mobilnej (kvapalina alebo plyn)
 - **Adsorpčná chromatografia** – o separácií rozhoduje rôzna schopnosť zložiek pútať sa na povrch stacionárnej fázy (tuhá látka)

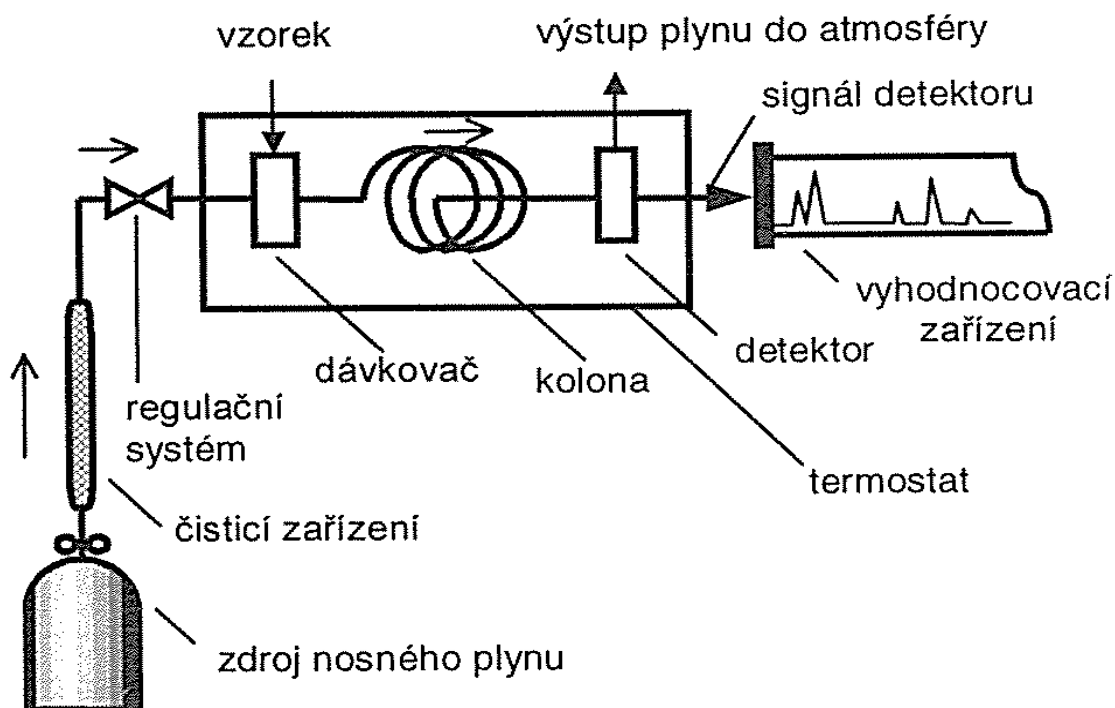
- **Iónovo-výmenná chromatografia** – o separácii rozhodujú rôzne veľké elektrostatické príťažlivé sily medzi funkčnými skupinami stacionárnej fázy a iónmi vzorky
- **Gélová chromatografia** – zložky sa separujú podľa veľkosti na pórovitej stacionárnej fáze (gélu), menšie molekuly vzorky sa v gély zdržiavajú dlhšie
- **Afinitná chromatografia** – stacionárna fáza je schopná viazať zo vzorky práve určité zložky, ku ktorým má úzky selektívny vzťah

Na stanovenie pesticídov v jačmeni sa najčastejšie používa plynová a kvapalinová chromatografia.

2.3.4 Plynová chromatografia (GC)

Vzorka sa nadávkuje do prúdu plynu, ktorý ju ďalej unáša kolónou. Mobilná fáza sa preto nazýva aj nosný plyn. Na to, aby mohla byť vzorka transportovaná, sa musí okamžite premeniť na plyn. V kolóne potom dochádza k separácii zložiek na základe rôznej schopnosti pútať sa na stacionárnu fázu. Zložky opúšťajúce kolónu indikuje detektor. Nakoniec sa vyhodnocuje signál z detektoru a z jeho časového priebehu sa určí druh a kvantitatívne zastúpenie zložiek

Plynový chromatograf



Obr.1: Schéma plynového chromatografu [14]

Zdroj nosného plynu - ako zdroj nosného plynu slúži tlaková fľaša plnená buď vodíkom, dusíkom, héliom alebo argónom. Nosný plyn unáša kolónou vzorku a musí sa správať voči jej zložkám inertne.

Čistiace zariadenie - zachycuje vlhkosť, nečistoty, zbavuje nosný plyn nežiaducich stop ostatných plynov. Odstraňuje stopy reaktívneho kyslíku, ktorý nevratne poškodzuje stacionárnu fázu.

Regulačný systém - zaisťuje stály alebo programovo sa meniaci prietok nosného plynu. Pri zmenách teploty počas separácie je možné elektronickou reguláciou docieľiť stanoveného prietoku.

Dávkovač - slúži k zavedeniu vzorky do prúdu nosného plynu, dávkovanie musí byť rýchle, vzorka v roztoku s musí okamžite odpariť.

- Plyny sa dávajú plynosťnými injekčnými striekačkami alebo obtokovými dávkovacími kohútikmi
- Kvapaliny sa dávajú injekčnými striekačkami (množstvo 1 až 20 μl) aj táto nepatrná dávka býva príliš veľká pre kapilárne kolóny. Preto sa pomocou deliča toku časť vzorky s nosným plynom odpustí do atmosféry a do kolóny sa dostáva len definovaný zlomok pôvodného nastreknutého množstva.

Kolóna - časť chromatografu, v ktorej sa nachádza stacionárna fáza. Dochádza tam k separácii zložiek. Kolóny menšieho vnútorného priemeru poskytujú vyššiu účinnosť separácie, naopak kolóny väčšieho priemeru majú vyššiu kapacitu, teda sú schopné separovať väčšie množstvo vzorky.

Detektor - slúži k detekcii látok v nosnom plyne, signalizuje ich prítomnosť.

Vyhodnocovacie zariadenie - spracúva signál z detektoru, zakresľuje chromatografickú krivku (chromatogram) a vyhodnocuje ju.

Termostat - zaisťuje dostatočne vysokú teplotu dávkovaču, kolóny a detektoru, aby bola vzorka udržaná v plynnom stave. Teplotu možno programovo meniť.

Detektory v plynovej chromatografii

Tepelne vodivostný detektor (TCD) je typom univerzálneho detektoru. Nosný plyn prúdi cez vlákno žeravené stálym elektrickým prúdom a ochladzuje ich na určitú teplotu. Prítomnosť zložky zmení tepelnú vodivosť prostredia okolo žeravého vlákna, a tým jeho teplotu a elektrický odpor. Obyčajne sa pracuje s dvomi vláknami. Cez jedno prúdi čistý nosný plyn, cez druhé prúdi plyn z kolóny. Ich elektrické odpory sa porovnávajú vo Wheatstonovom mostíku. Prítomnosť zložky sa prejaví jeho rozladením. Tento detektor sa používa pri analýzach anorganických plynov a nízkomolekulárnych organických látok. Jeho citlivosť je menšia, detekčné limity sú v mikrogramoch analytu.

Ionizačné detektory sú založené na vedení elektriny v plynach. Základom aparatury je izolovaná nádoba, ktorou prúdi plyn cez dve kovové dosky (elektrody), medzi ktorými je elektrické pole.

- **Plameňový ionizačný detektor (FID)** – molekuly plynu sa ionizujú v kyslíkovodíkovom plameni a vedú ionizačný prúd medzi elektródami. Nosný plyn sa pred vstupom do horáku miesi s vodíkom, vzduch je privádzaný z vonka. Detektor je veľmi citlivý a využíva sa prakticky všade s výnimkou anorganických pár a plynov. Je veľmi citlivý na uhl'ovodíky [14].
- **Plameňový ionizačný detektor s alkalickým kovom (AFID)** obsahuje v účinnom priestore soľ alkalického kovu. Ióny alkalického kovu sa teplom plameňa dostávajú do plynnej fázy. Reaguje s heteroarómami organických látok, hlavne s fosforom a dusíkom [14].
- **Bezplameňový detektor s alkalickým kovom (TID)** – zdrojom iónov je elektricky vyhrievaná soľ alkalického kovu. Na jej povrchu sa spôsobením

vysokej teploty spaľuje vodík. Energia pri spaľovaní nestačí na ionizáciu uhlíkovodíkov, ale stačí na špecifické reakcie s fragmentmi obsahujúcimi fosfor a dusík [14].

- **Fotoionizačný detektor (PID)** – ionizáciu látok spôsobuje ultrafialové žiarenie. Vhodnou voľbou vlnovej dĺžky ultrafialového žiarenia sa významne ovplyvní selektivita detektoru. Ionizované sú organické látky, kyslík, amoniak, sulfán. Neionizujú sa niektoré anorganické plyny, dusík, hélium a voda... Je nesmierne citlivý (100-krát viac než FID) [14].
- **Detektor elektrónového záchytu (ECD)**. Rádioaktívny žiarič ^{63}Ni svojím žiarením b ionizuje molekuly dusíku ako nosného plynu a vyvoláva ionizačný prúd. Uvoľňujú sa pomalé elektróny, ktoré zachytávajú elektronegatívne atómy zložiek, a tým znižujú ionizačný prúd. Tento detektor je veľmi citlivý na halogenované zlúčeniny a zlúčeniny obsahujúce fosfor, kyslík, síru, olovo, nitrozlučeniny a arény. Používa sa na stanovenie organochlorových pesticídov [14].
- **Plameňový fotometrický detektor (FPD)** - citlivý na látky obsahujúce síru a fosfor. Je založený na meraní intenzity chemiluminiscencie. Meria sa emisia žiarenia pri spaľovaní zložiek vo vodíkovom plameni. Svetelné kvantá sú zaznamenávané fotoelektrickým násobičom, pred ktorým je predradený interferenčný filter prepúšťajúci žiarenie určitej vlnovej dĺžky. Maximum emisie pre fosfor je pri 525 a 565 nm a pre síru 390 nm. Tento typ detektoru sa používa na stanovenie organofosfátov [17].

Najvhodnejším typom detekcie pre stanovenie stopových množstiev pesticídov je spojenie plynového chromatografu s **hmotnostným spektrometrom (MS)**. Bežný hmotnostný spektrometer sa skladá zo vstupu, iontového zdroja, separátoru, detektoru so zosilňovačom a záznamovým zariadením, vákuového systému [30].

Vstup je miesto, kde sa zavádza vzorka.

Iontový zdroj je miesto, kde nevratným odštiepením valenčných elektrónov z molekúl vzorky vznikajú. ionty. Pre techniku GC-MS sú bežné dva typy ionizácie vzorky. Prvá a najvýznamnejšia je ionizácia vzorky **nárazom elektrónov** (electron impact – EI). Vzorka sa do zdroja privádza otvorom o priemere niekoľkých mikrometrov. Pary vzorky prichádzajú z chromatografického vstupu a do iontového zdroja sú nasávané vysokým vákuom. Molekuly zložiek vzorky sa dostávajú do prúdu elektrónov anódou a žhavenou katódou, kde dochádza k ich ionizácii. Vzniknuté kladné ióny sú vytlačované elektródou a po urýchlení vysokým kladným potenciálom na elektródach prechádzajú do separátoru. Celý proces prebieha vo vákuu. Za týchto podmienok v iontovom zdroji nedochádza k zrážkam častíc a ióny vznikajú iba monomolekulárnymi rozpadmi. Pokiaľ tieto ióny majú dostatočný nadbytok energie, rozpadajú sa ďalej na fragmentové ióny a elektroneutrálne častice.

Druhý spôsob ionizácie je **chemická ionizácia (CI)**. Pri tomto type ionizácie sa do iónového zdroja privádza popri zložiek vzorky aj pomocný plyn, väčšinou to býva metan alebo isobutan. Tlak tohto plynu v iónovom zdroji dosahuje 100 Pa, zatiaľ čo tlak pár vzorky je okolo 10^{-4} Pa. Za týchto podmienok sú prúdom elektrónov ionizované výlučne molekuly pomocného plynu. Vzniknuté ióny následne reagujú s molekulami zložiek vzorky iónovo molekulovými reakciami spojenými s prenosom protónu.

Separátory iónov delia vytvorené ióny podľa m/ze , kde m je hmotnosť iónu a ze je počet elementárnych nábojov, ktoré ión nesie. Pri stanovení stopových množstiev pesticídov sa najčastejšie používa kvadrupólový separátor a iontová pasca. Obe využívajú vysokofrekvenčné pole.

Kvadrupólový separátor pozostáva zo štyroch tyčí kruhového prierezu, ktoré sú symetricky usporiadané vzhľadom k pozdĺžnej ose. Ióny vytvorené v iónovom zdroji sú urýchlené malým potenciálom 5-15 V a vstupujú do osy kvadrupólu, kde oscilujú medzi elektródami opačnej polarizácie. Pri určitej hodnote radiofrekvencie dosiahnu ióny určitej hmotnosti stabilných oscilácií, zatiaľ čo ióny iných hmotností oscilujú s rastúcou amplitúdou a sú zachycované na tyče kvadrupólu. Hmotnostné spektrometrie s kvadrupólovými separátormi slúžia ako detektory v plynovej chromatografii.

Iónová pasca je malý separátor pozostávajúci z troch elektród. Zložky vzorky sa privádzajú do pasce a určitú dobu sú ionizované prúdom elektrónov. Prstencová elektróda obklopujúca iónovú pascu je počas tejto doby udržiavaná na určitom potenciáli s konštantnou radiofrekvenciou. Vzniknuté ióny vykonávajú v pasci kruhový pohyb. Po skončení ionizácie sa začne plynule zvyšovať frekvencia prstencovej elektródy. Dráhy iónov s menšou hmotnosťou sa stávajú nestabilnými a začnú vylietavať von otvormi vo výstupnej elektróde. Za touto elektródou je umiestnená elektrónová násobič, ktorý vylietavajúce ióny zaznamenáva. Postupným zvyšovaním radiofrekvencie sa natočí celé hmotnostné spektrum.

Detektor so zosilňovačom a záznamovým zariadením zaznamenáva dopadajúce ióny.

Vákuový systém umožňuje dosiahnutie vysokého vákua (10^{-5}) a potrebného výkonu [15].

GC-MS analýza umožňuje na základe retenčných časov a hmotnostných spektier identifikovať neznámu látku. K tomuto účelu slúži aj monitorovanie dvoch iónov, ktoré sú pre danú látku charakteristické a v niektorých prípadoch aj monitorovanie molekulového iónu, ktorý je taktiež cenný pre zhodnotenie typu a množstva prítomného metabolitu. Spektrá analyzovanej látky sa porovnávajú s databázou knižníc spektier.

Kombinácia GC-MS v dnešnej dobe patrí k najprogresívnejším analytickým technikám, ktoré slúžia k identifikácii množstva neznámych zložiek zmesi [15,16].

2.3.5 Kvapalinová chromatografia

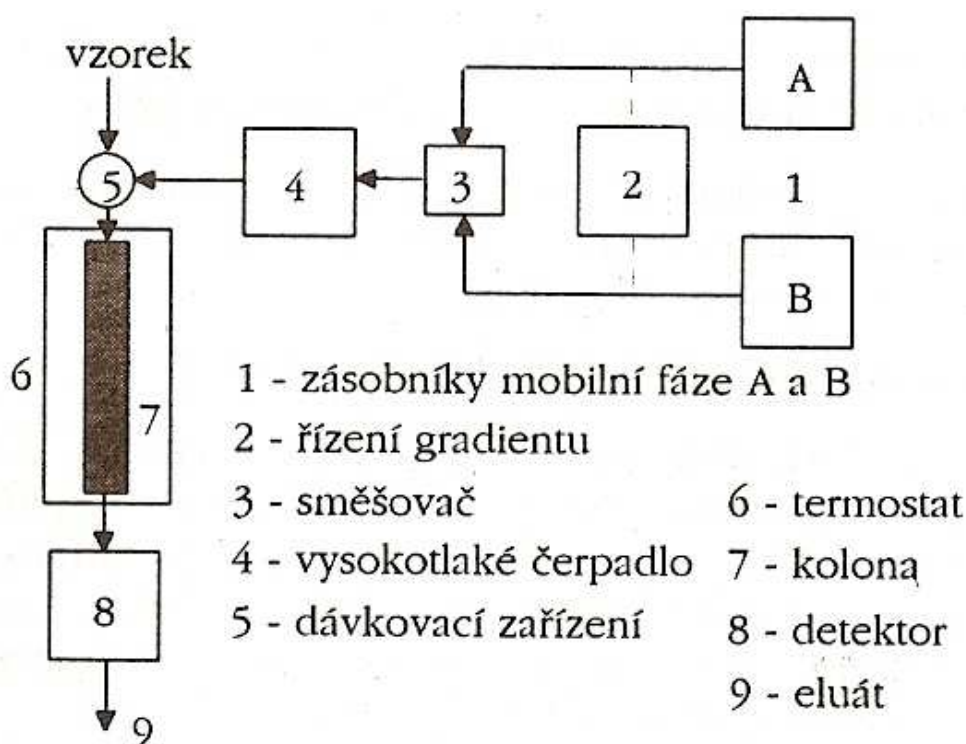
V kvapalinovej chromatografii je mobilnou fázou kvapalina. Na rozdiel od plynovej chromatografie rozhodujú o separácii zložiek vzorky nielen ich interakcie so stacionárnou fázou, ale rovnako veľmi výrazne použitá mobilná fáza. Využiteľné sú rôzne možné mechanizmy separácie – adsorpcia, iontová výmena, molekulovo sieťový efekt, rozdeľovanie na základe rôznej rozpustnosti alebo špecifickej interakcie v afinitnej chromatografii. Podľa usporiadania stacionárnej fázy rozlišujeme kolónovú a tenkovrstvú či papierovú kvapalinovú chromatografiu [14].

2.3.5.1 Vysoko účinná kvapalinová chromatografia

V klasickej kvapalinovej chromatografii sa plní sklenená trubica, ktorá je dole zakončená fritou a kohútikom zrnitým sorbentom (napr. oxidom hlinitým). Na vrchnú vrstvu náplne sa dávkuje malé množstvo vzorky a potom sa pridáva mobilná fáza. Pri postupe kolónou sa zložky vzorky od seba separujú a v rôznych časoch opúšťajú spodnú časť kolóny. Toto

klasické kolónové prevedenie sa stalo základom pre vysokotlakovú teda vysoko účinnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC – High Performance Liquid Chromatography). K účinnej separácii je nutné požiť dostatočne malých zrníček sorbentu, ktoré postupujúcej kvapaline kladú značný odpor. Preto je nutné pracovať pri vysokom tlaku. Kvapalinový chromatograf v porovnaní s plynovým môže obsahovať zásobníky viacerých kvapalín a je možné naprogramovať gradientové zariadenie pre riadenie zmien v zložení výslednej mobilnej fázy. Ak sa nemení zloženie mobilnej fázy, jedná sa o tzv. izokratickú elúciu. Kvapalina sa do kolóny čerpá piestovými alebo membránovými čerpadlami. Dávkovanie injekčnou striekačkou je možné iba do tlaku 10 MPa. Výhodnejšie je dávkovanie obtokovým dávkovacím kohútikom. Kolóny sa používajú iba náplňové. Sú z hrubého borosilikátového skla pre nižšie tlaky alebo z nerezovej ocele pre vysoké tlaky (okolo 50 MPa).

Kvapalinový chromatograf



Obr.2.: Schéma kvapalinového chromatografu [18]

Čerpadlo – kvapalina sa do kolóny čerpá piestovými alebo membránovými čerpadlami. Materiál čerpadla nesmie reagovať s mobilnou fázou a uvoľňovať do nej žiadne látky (nerezová ocel, keramika, plast). Ventily riadiace tok eluentu sú najčastejšie zhotovené z pryže alebo zafíru.

Zmiešavacie zariadenie – zloženie mobilnej fázy môže ostávať stále (izokratická eluce) alebo sa počas separácie mení (gradientová eluce). Naprogramované zmiešavacie zariadenie môže s využitím zásobníkov rôznych kvapalín pripravovať zmes kvapalín stáleho zloženia alebo riadiť zmeny v zložení výslednej mobilnej fázy v priebehu separácie.

Dávkovacie zariadenie – dávkovanie injekčnou striekačkou prináša nevýhody z hľadiska tesnosti, udržiavania tlaku a najmä vnášanie stôp materiálu injekčnej striekačky. Pokiaľ sa používajú injekčné zariadenia, musia byť zhotovené z inertných materiálov (nerezová ocel,

titan, niektoré polyméry) a môžu byť ovládané ručne alebo automaticky. Boli vyvinuté techniky označované ako dávkovanie pri zastavení toku (*stop-flow injection*), ktoré odstraňujú niektoré tieto nedostatky. Injekčné dávkovanie sa v nich prevádza za bežného tlaku pri prerušení toku eluentu.

V súčasnej dobe sú injekčné systémy nahradzované dávkovaním obtokovým dávkovacím kohútikom.

Kolóny – používajú sa iba náplňové. Mnoho rozličných aplikácií kvapalinovej chromatografie podmieňuje existenciu veľkého množstva kolón rôznej dĺžky, vnútorného priemeru a náplne.

Ako ochrana hlavnej kolóny sa často používajú predkolóny umiestnené medzi čerpadlom a dávkovacím zariadením alebo ochranné kolóny umiestnené medzi dávkovacím zariadením a analytickou kolónou. Chránia kolónu pred nečistotami a nerozpustnými materiálmi.

Nastavenie teploty – väčšina separácií v HPLC prebieha pri laboratórnej teplote a nevyžaduje termostatovanie. Niektoré separácie sa zvýšením teploty výrazne zlepšia, čo mnoho nových chromatografov umožňuje. Programová zmena teploty sa však v HPLC nevyužíva.

Detektory v kvapalinovej chromatografii

Detektor je veľmi dôležitým a taktiež limitujúcim prvkom v modernej kvapalinovej chromatografii. Kvapalinová chromatografia nedisponuje tak univerzálnou a citlivou detekciou, akou je plameňový ionizačný detektor v plynovej chromatografii [17].

Detektory v HPLC by mali byť selektívne pre analyty a málo citlivé na mobilnú fázu. Prietoková cela detektoru musí zniesť tlak mobilnej fázy a udržať tesnosť. Najpoužívanejšími detektormi sú *fotometrický*, *refraktometrický* a *fluorescenčný* [14].

- **Fotometrický detektor** - meria absorbanciu eluátu vychádzajúceho z kolóny. Pre optimálnu citlivosť detektoru musí byť zaistená dostatočná absorpčná dráha prietokové kyvety, ktorou prechádza lúč. Jednoduchšie detektory merajú pri jednej vlnovej dĺžke v ultrafialovej oblasti, zložitejšie dovoľujú nastavenie vlnovej dĺžky pomocou monochromátu. Najdokonalejšie sú schopné pomocou diódového pola premerať absorpčné spektrum v určenej oblasti vlnových dĺžok a uložiť ho do pamäti. Detekčný limit je až 10^{-10} g.ml⁻¹. Citlivosť je pre rôzne látky rôzna a pri zvolenej vlnovej dĺžke závisí na veľkosti molárneho absorpčného koeficientu látky.
- **Refraktometrický detektor** – meria rozdiely medzi indexom lomu eluátu a čistej mobilnej fázy. Ak obsahuje eluát zložku, objaví sa výchylka. Tento typ detektoru síce nie je príliš citlivý (detekčný limit 10^{-7} g.ml⁻¹), ale je veľmi univerzálny. Pri jeho použití je treba prísne udržiavať konštantnú teplotu.
- **Fluorescenčný detektor** – založený na princípe fluorescencie – schopnosti látok absorbovať ultrafialové žiarenie a následne vysieľať žiarenie o vyššej vlnovej dĺžke, ktoré sa meria fotonásobičom kolmo na smer vstupujúceho žiarenia. Detektor má detekčný limit až 10^{-12} g.ml⁻¹ analytu. Je vysoko selektívny. Vhodne ho možno kombinovať s fotometrickým detektorom.
- **FTIR detektor** – univerzálny detektor, ktorý spracúva infračervené spektrá zložiek v mobilnej fáze.

- ***Elektrochemické detektory*** – ako ***vodivostné*** alebo ***voltametrické*** možno použiť tam, kde sú v roztokoch obsiahnuté ionty respektíve zložky oxidovateľné alebo redukovateľné na polarizovateľnej elektróde.
- ***Hmotnostný spektrometer*** – ako detektor ho možno použiť nielen v plynovej, ale aj v kvapalinovej chromatografii.

3 ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zaoberá multireziduálnym stanovením pesticídov v jačmeni iba z teoretického hľadiska.

Prvá časť je venovaná jačmeňu. Na úvod som spomenula pôvod, charakteristiku i pôdne a agroklimatické podmienky na pestovanie jačmeňa. Potom som sa zamerala na poruchy, poškodenia a choroby jačmeňa spôsobené do fázy zrelosti a následne aj ich ochranou.

V druhej časti som sa zaoberala pesticídmi. Počas vegetácie je nutné chrániť jačmeň proti škodlivým biotickým činiteľom (proti chorobám, škodcom a burinám,). Najlepšou ochranou je vždy prevencia, výber vhodnej predplodiny, dodržiavanie zásad správnej agrotechniky a výber vhodnej odrody. V prípade, že tieto opatrenia nie sú dostatočne účinné, prichádza na rad použitie pesticídov. Je to súhrnné označenie pre výrobky používané na ochranu rastlín, materiálov i potravín pred škodlivými organizmami. Podľa účelu použitia rozdeľujeme pesticídy do rôznych skupín, z ktorých sú na najdôležitejšie fungicídy, insekticídy a herbicídy. Fungicídy sú prostriedky proti oomycétam a hubovým chorobám. Patria k nim rôzne organické a anorganické zlúčeniny. Insekticídy sú prostriedky určené na ničenie hmyzu (napr. proti kohútikom a hrbáčovi obilnému). Vhodný insekticíd volíme podľa druhu škodca a intenzity jeho výskytu. Herbicídy sú prostriedky proti burinám. Podľa účinku rozoznávame herbicídy totálne – hubia všetky rastliny a herbicídy selektívne – hubia len určité buriny.

V tretej časti som sa zamerala na jednotlivé analytické metódy používané na stanovenie pesticídov. V prvom rade je potrebné izolovať jednu alebo viacero zložiek z prírodného materiálu. K izolácii pesticídov sa používajú rôzne extrakčné metódy ako extrakcia rozpúšťadlom pomocou miešania pri vysokých otáčkach, extrakcia pomocou ultrazvuku, Soxhletova či Soxtecova extrakcia, alebo zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom. Tieto metódy by mali zaručiť schopnosť izolovať z matrice vysoké koncentrácie analytov s minimálnym množstvom koextrahovaných látok (tuky, cukry, ťaláty...). Po vyextrahovaní analytov z príslušnej matrice je spravidla nutné extrakt ďalej vyčistiť. Úprava vzorky je v súčasnosti základom každej úspešnej analýzy. Na čistenie extraktov sa najčastejšie používa gélová permeačná chromatografia - separačný princíp mechanickej separácie na základe rozdielnej veľkosti molekúl delenej zložky, extrakcia kvapalina/kvapalina - podmienkou je ustanovenie fázovej rovnováhy medzi dvoma nemiešateľnými kvapalinami a extrakcia pevnou fázou - využíva chemických vlastností molekúl, ktoré sa v dôsledku medzimolekulových interakcií upínajú na sorbente. Po čistení nasleduje chromatografická analýza. Na stanovenie pesticídov v jačmeni sa najčastejšie používa plynová a kvapalinová chromatografia s hmotnostným alebo selektívnym detektorom.

Po zhodnotení všetkých dostupných informácií možno konštatovať, že spojenie plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom je najvhodnejšou metódou na stanovenie pesticídov, pretože umožňuje identifikáciu jednotlivých zložiek zmesi nielen na základe retenčných časov, ale aj za použitia hmotnostných spektier.

4 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Kosař, K., Prochádzka, S. a kol.: *Technológie výroby sladu a piva*. vyd. Praha: Výskumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., 2000. 393s., ISBN 80-902658-6-3.
- [2] Karabinová, M. a kol.: *Špeciálna rastlinná výroba, Obilniny*. vyd. Nitra: SPU, 1997. 204s., ISBN 80-7137-344-3.
- [3] Molnárová, J. a kol.: *Rastlinná výroba 1*. vyd Nitra: SPU, 2007. 184s., ISBN 978-80-8069-896-6.
- [4] Cagáň, Ľ., Hudec, K.: *Chemická ochrana rastlín proti chorobám a škodcom*. vyd. Nitra: SPU, 2003. 130s., ISBN 80-8069-177-0.
- [5] Piešťanská, M.: *Racionalizácia pestovateľského systému jačmeňa dvojradového ozimného s ohľadom na kvalitu produkcie, ekonomiku výroby a ekológiu*. Nitra: SPU, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, 2004. 23s..
- [6] Krausko, A. a kol.: *Jarný jačmeň*. vyd. Bratislava: Príroda, 1980. 135s., ISBN 64-071-80.
- [7] Kráľovič, J. a kol.: *Ochrana poľnohospodárskych plodín*. vyd. Bratislava: Príroda, 1975. 596s., ISBN 64-038-75.
- [8] Hurňák, A. a kol.: *Ochrana rastlín*. vyd. Bratislava: Príroda, 1986. 394s., ISBN 64-013-86.
- [9] Huszár, J., Bartoš, P.: *Genetická rezistencia rastlín proti chorobám*. vyd. Nitra: SPU, 2002. 90s., ISBN 80-8069-005-7.
- [10] *Jačmeň*. [htm dokument]. [cit. 2008-02-03]. Dostupné z: <http://www.plantprotection.hu/modulok/cseh/barley/index.htm>.
- [11] *Pesticídy*. [htm dokument]. [cit. 2008-02-03]. Dostupné z: <http://ecojiptek1.web3.cz/pesticidy.htm>.
- [12] Agromanuál.cz: *Vše o přípravcích na ochranu rostlín*. [cit. 2008-03-03]. Dostupné z: <http://www.agromanual.cz/cz/>.
- [13] Nikonorow, M. a kol.: *Pesticídy a toxicita prostredia*. vyd. Bratislava: Príroda, 1983. 203s..
- [14] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. vyd Ostrava: PAVEL KLOUDA, 2003. 132s., ISBN 80-86369-07-2.
- [15] *Biochemická diagnostika genetických porúch*. [cit. 2008-02-03]. Dostupné z: www.fnsnpba.sk/aktuality-subory/postery/C12.ppt.
- [16] Churáček, J., Kotrlý, S.: *Analytická chemie II*. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1983. 189s., ISBN 55-717-82.
- [17] Volka, K. a kol.: *Analytická chemie II*. vyd. Praha: VŠCHT, 1995. 236s., ISBN 80-7080-227-8.
- [18] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. vyd Ostrava: PAVEL KLOUDA, 1996. 203s., ISBN 80-902155-0-5.
- [19] Rotschová, J., Strnadová, J.: *Metodika analytického stanovení stabilizátoru Uvinul 450H v polypropylenové matici makrostab UV 2026*. [pdf dokument]. Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, 2005 [cit. 2008-01-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_02_114-117.pdf.
- [20] Halko, R., Hutta, M.: *Extrakcia podporená mikrovlnným žiarením a jej využitie pri analýze pevných vzoriek*. [pdf dokument]. Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského. 2007 [cit. 2008-30-04]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2007_08_649-656.pdf.

- [21] Kohaut, P.: *Ochrana plodín siatych na jeseň proti úhorníku liečivému*. [online]. 2006, august [cit. 2008-01-05]. Dostupné z: <http://www.agris.cz>.
- [22] *Zemědělský týdeník*. [cit. 2008-01-05]. Dostupné z: <http://www.zemedelskytydenik.cz/webmagazine/home.asp?idk=206>.
- [23] Churáček, J.: *Analytická separace látek*, 1 vydanie, 1990, ISBN 80-03-00569-8.
- [24] Ventura, K., Adam, M. a kol.: *Příprava vzorků k analýze, Analýza organických látek, Sborník přednášek z kurzu*. vyd. Český Těšín: Ing. Václav Helán, 1999, ISBN 80-902432-9-0.
- [25] Ulrich, R., Tatarkovičová, V a kol.: *Moderní extrakční metody v analytické laboratoři, Analýza organických látek v životním prostředí, sborník přednášek ze semináře*. vyd. Český Těšín: Ing. Václav Helán, s. 50-52, ISBN 80-86380-12-2 .
- [26] Tatarkovičová, V. a kol.: *Možnosti extrakce a čištění extraktů při analýzách organických polutantů, Analýza organických látek, Sborník přednášek z kurzu*, 1.vydání. vyd. Český Těšín: Ing. Václav Helán, 1999, ISBN 80-902432-9-0.
- [27] Rose scientific Ltd.: *Soxtec extraction*. [cit. 2008-05-05], dostupné na <http://www.rosesci.com>
- [28] Beyer, A., Biziuk, M.: *Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food*. Food chemistry, 2007. s. 669-680, dostupné na www.sciencedirect.com
- [29] Virot, M., Tomao, V., Colnagui, G., Visinoni, F., Chemat, F.: New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from lipids from food products. Journal of chromatography A, 2007. s. 138-144, dostupné na www.sciencedirect.com.
- [30] Thanh Dong Nguyen, Ji Eun Yu, Dae Myung Lee, Gae-Ho Lee: *A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry*. Food chemistry, 2008. s. 207-213, dostupné na www.sciencedirect.com

5 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

ai.	a iné
a pod.	a podobne
ASE	zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom
AFID	plameňovo ionizačný detektor s alkalickým kovom
CI	chemická ionizácia
ČR	Česká republika
ECD	detektor elektrónového záchytu
EI	electron impact
FID	plameňovo ionizačný detektor
FPD	plameňovo fotometrický detektor
GC	plynová chromatografia
GC-MS	spojenie plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom
HPLC	vysoko účinná kvapalinová chromatografia
LC	kvapalinová chromatografia
napr.	napríklad
Obr.	obrázok
PC	papierová chromatografia
PID	fotoionizačný detektor
pred n. l.	pred našim letopočtom
SPE	extrakcia pevnou fázou
TCD	tepelne vodivostný detektor
TID	bezplameňový detektor s alkalickým kovom
TLC	chromatografia na tenkej vrstve
tzv.	takzvané

6 ZOZNAM TABULIEK A OBRÁZKOV

Tabuľka č.1: Najpoužívanéjšie fungicídy k ochrane jačmeňa	14
Tabuľka č.2: Najpoužívanéjšie insekticídy	17
Tabuľka č.3: Najpoužívanéjšie herbicídy v obilninách.....	21
Obr.1: Schéma plynového chromatografu [14]	27
Obr.2.: Schéma kvapalinového chromatografu [18]	31